Technische Universität München

Lehrstuhl für Chemisch-Technische Analyse und
Chemische Lebensmitteltechnologie

„Elektrolytische Ozonerzeugung – Konzeption und wissenschaftliche Evaluierung einer Gesamtanlage zur Oberflächendesinfektion im Getränkesektor“

Michael Friedrich Becker

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. M. Rychlik

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h. c. H. Parlar (i. R.)
2. Univ.-Prof. Dr. T. Becker
3. Univ.-Prof. Dr. D. Weuster-Botz

Die Dissertation wurde am 15.10.2012 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 04.04.2013 angenommen.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Pfaffenhofen, den 10.06.13

Danksagung

Mein Dank gilt:

Meiner Freundin Marion,

meiner gesamten Familie,

allen meinen Freunden,

meinen Bundesbrüdern,

Prof. Dr. Dr. Harun Parlar für die kompromisslose Einwilligung bezüglich der Betreuung,

Dr. Karl Glas, PD Dr. Thomas Letzel, Dr. Carolin Heim, Dr. Cornelia Eder, Dr. Kwonyul Song, Dr. Evi Lang-Halter, Angela Kempe

Christoph Sedlaczek in Vertretung für die gesamte Belegschaft der ESAU & HUEBER GmbH,

Dr. Klaus-Michael Mangold, Dr. Claudia Weidlich, Jürgen Schuster, Eduard Belke, Markus Haar,

Robert Kulozik, Matthias Schiefer, Katharina Krähling, Richard Geiß, Veronika Pabst, Ernst Fröhlich, Marwa Saif al Siyabi, Matthias Klimpke, David Mühlberger, Johannes Zieglmeier.

I. Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG 1

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN 5

2.1 GRUNDLAGEN DER DESINFEKTION UND OBERFLÄCHENDESINFEKTION 5

2.2 VERFAHRENSTECHNIK DER DESINFEKTION 12

2.3 EIGNUNG KONVENTIONELLER UND MODERNER DESINFEKTIONSMITTEL ZUR OBERFLÄCHENDESINFEKTION 16

2.4 OZON 21

2.4.1 Charakterisierung und Desinfektionsnebenprodukte 21

2.4.2 Konventionelle Herstellungsverfahren mit Vor- und Nachteilen 29

2.4.3 Advanced oxidation process und Hydroxylradikale 31

2.4.4 Messprinzipien der Ozon-Online-Sensorik 34

2.5 ELEKTROLYTISCHE OZONERZEUGUNG ÜBER BORDOTIERTE DIAMANTELEKTRODEN 35

2.5.1 Grundsätzliches Verfahren des electrochemical advanced oxidation process (EAOP) 35

2.5.2 CVD-Verfahren zur Diamantherstellung und Charakterisierung der Diamantschicht 41

2.5.3 Grundlagen der Elektrochemie 42

2.6 GMP-RICHTLINIEN ZUM BAU VON CIP-DESINFEKTIONSANLAGEN 47

2.7 VERFAHREN ZUR ÜBERPRÜFUNG DES ENTKALKUNGSERFOLGES UND DER ELEKTRODENPERFORMANCE 49

3. MATERIAL UND METHODEN 54

3.1 DIAMANTBESCHICHTETE ELEKTRODEN (BDD) MIT HERSTELLUNGSPROZESS 54

3.2 REAKTORGEOMETRIE 58

3.3 ANALYTIK 63

3.3.1 Ozonanalytik und Photometrie 63

3.3.2 Ozon-Online-Sensorik 66

3.3.3 Delta-Ferrit-Messung 68

3.3.4 Gravimetrie 69

3.3.5 Oberflächenrauigkeitsmessung / Tast-Schnitt-Verfahren 69

3.3.6 ATP-Tests 69

3.3.7 Optische Untersuchungen 70

3.3.8 Mikrobiologische Validierung 70

3.3.9 Riboflavin-Test 72

3.4 BERECHNUNGEN 73

3.5 STATISTISCHE ABSICHERUNG DER MESSWERTE 79

3.6 VERSUCHS- UND ANLAGENAUFBAU 80

3.6.1 Laboranlage 80

3.6.2 Halbtechnische Versuchsanlage zur Evaluierung von Entkalkungsroutinen 82

3.6.3 Demonstrationsanlage zur Oberflächendesinfektion 86

4. ERGEBNISSE 89

4.1 GRUNDLAGENVERSUCHE UND ELEKTRODENSTACKBETRIEB 89

4.1.1 Halbwertszeiten bei elektrolytisch generiertem Ozon 89

4.1.2 Temperaturabhängigkeit der Ozonerzeugung 90

4.1.3 Leitfähigkeitsabhängigkeit der Ozonerzeugung... 90

4.1.4 Druckabhängigkeit der Ozonerzeugung.. 92

4.1.5 Zyklische Systeme auf Laborebene... 93

4.1.6 Elektrodenstackdauerbetrieb 94

4.1.7 Entkalkungsroutinen und –erfolge 97

4.2 KONZEPTION UND KONSTRUKTION DES REAKTORGEHÄUSES 104

4.2.1 Optisch zugänglicher Laborreaktor... 104

4.2.2 Konstruktion und Validierung 1. Reaktorstudie 109

4.2.3 Optisch zugänglicher Reaktor im Praxismaßstab 112

4.2.4 Eruierung einer applikationsorientierten Druckraumfüllung 123

4.3 KONSTRUKTION UND BAU DER DEMONSTRATIONSANLAGE FÜR DIE OBERFLÄCHENDESINFEKTION MITTELS ELEKTROLYTISCH GENERIERTEM OZON 125

4.3.1 Entwicklung einer Scale-Up-Systematik 125

4.3.2 Hydraulische Auslegung und Einhaltung maschinenbautechnischer Grundsätze 126

4.3.3 Steuerung der Demonstrationsanlage 131

4.4 VERFAHRENSTECHNISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR OBERFLÄCHENDESINFEKTION.. 134

4.4.1 Ozonauf- und –abbau in realen zyklischen Systemen 134

4.4.2 Auswahlverfahren der Reinigungsarmatur.. 140

4.4.3 Mikrobiologische Untersuchungen 145

4.4.4 Auswahlverfahren der Online-Sensorik... 158

4.4.5 Materialtest 167

5. DISKUSSION DER ERGEBNISSE 174

5.1 GRUNDLAGENVERSUCHE UND ELEKTRODENSTACKBETRIEB 174

5.1.1 Leistungsabhängigkeiten der Ozonerzeugung 174

5.1.2 Elektrodenstackdauerbetrieb und Entkalkungsroutinen 175

5.2 KONZEPTION UND KONSTRUKTION DES REAKTORGEHÄUSES 176

5.2.1 Bewertung der Versuche auf Laborebene... 176

5.2.2 Konstruktion und Validierung 1. Reaktorstudie 177

5.2.3 Bewertung der Versuche im Praxismaßstab und finale Reaktorstudie 178

5.2.4 Beurteilungsmatrix Druckraumfüllung 180

5.3 KONSTRUKTION UND BAU DER DEMONSTRATIONSANLAGE FÜR DIE OBERFLÄCHENDESINFEKTION 183

5.4 VERFAHRENSTECHNISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR OBERFLÄCHENDESINFEKTION... 185

5.4.1 Ozonauf- und –abbau in realen zyklischen Systemen 185

5.4.2 Vorläufige Auswahl / Favorisierung der Reinigungsarmatur ... 189
5.4.3 Mikrobiologische Untersuchungen ... 190
5.4.4 Auswahl der Online-Sensorik mit Nutzwertanalyse ... 192
5.5 RISIKOBEWERTUNG ... 193
5.5.1 Beurteilung des Materialtests ... 193
5.5.2 Verfahrensbewertung ... 194
5.6 WIRTSCHAFTLICHKEITSBERECHNUNG GEGENÜBER KONVENTIONELLEN DESINFEKTIONSVERFAHREN ... 198

6. FAZIT ... 201

6.1 VERFAHRENSTECHNISCHE AUSLEGUNGSGRUNDLAGEN ZUR KONZEPTION UND ZUM BETRIEB EINER VOLL FUNKTIONSFÄHIGEN CIP-DESINFEKTIONS-STATION AUF BASIS EINER ELEKTROLYTISCHEN OZONGENERIERUNG ... 201
6.2 AUSLEGUNGSGRUNDLAGEN FÜR DEN LANGFRISTIGEN ELEKTRODENSTACKBETRIEB UND VERFAHREN ZUR STABILITÄTSGEWÄHRLEISTUNG ... 202
6.3 AUSBLICK AUF MÖGLICHE ALTERNATIVAPPLIKATIONEN / ANSCHLUSSPROJEKTE ... 203

7. ANHANG ... I

II. Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1: SINNER´SCHER WIRKKREIS (KOLLER, 2008) 6

ABBILDUNG 2: GRAFISCHE BESTIMMUNG DES D-WERTES (FUCHS, 2006) 11

ABBILDUNG 3 UND 4: SPRÜHBILD EINER STATISCHEN 360°-SPRÜHKUGEL (LINKS) UND EINES SCHWALLREINIGERS (270° NACH OBEN, RECHTS) 15

ABBILDUNG 5: MESOMERE GRENZSTRUKTUREN DES OZONMOLEKÜLS (BELKE, 2010) 22

ABBILDUNG 6: ABTÖTUNGSZEITEN UND NOTWENDIGE OZONKONZENTRATIONEN NACH (WALLHÄUßER, 1995) 27

ABBILDUNG 7: OZONENTSTEHUNG AN DER DIACHEM®-DIAMANTANODE (HAMPEL, ET AL., 2005) 36

ABBILDUNG 8: OZONLEISTUNG IN ABHÄNGIGKEIT VON LEITFÄHIGKEIT UND STRÖMUNGSGESCHWINDIGKEIT (CONDIAS GMBH, 2007) 38

ABBILDUNG 9: ABTÖTUNG VON VERSCHIEDENEN MIKROORGANISMEN INNERHALB VON 5 MIN MIT DEN ANGEGEBENEN OZONKONZENTRATIONEN (NOLL, 2006) 40

ABBILDUNG 10: CYCLOVOLTAMETRIE ZUR BESTIMMUNG DES POTENTIALBEREICHS VON DIAMANT UND PLATIN (BELKE, 2010) .. 41

ABBILDUNG 11: REM-AUFNAHME SUBSTRAT/INTERFACE/DIAMANTSCHICHT 42

ABBILDUNG 12: MASSENTRANSPORT- UND STROMLIMITATION (CONDIAS GMBH, 2005) 45

ABBILDUNG 13: REALE ABBAUFUNKTION MIT LINEARER ERSTER UND EXPONENTIELLER ZWEITER ABBAUPHASE (PANIZZA, ET AL., 2009) 46

ABBILDUNG 14: NUTZUNG EINES SEKUNDÄREN REDOXSYSTEMS ZUR CSB-DEGRADATION (CONDIAS GMBH, 2005) 47

ABBILDUNG 15: VERKALKTER DIAMANT-ELEKTRODENSTACK NACH LÄNGERFRISTIGEM EINSATZ IN HARTEM PROZESSWASSER; KALKABLAGERUNGEN HAUPTSÄCHLICH IN DEN SPITZWINKLIGEN ECKEN DES STRECKGITTERS UND DER MEMBRAN (BECKER, ET AL., 2008) 49

ABBILDUNG 16: RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE DER AUSFÄLLUNGEN AN EINER BDD-ELEKTRODE (BECKER, ET AL., 2008) 50

ABBILDUNG 17: REM-AUFNAHME VON KALKAGGLOMERATEN (BECKER, ET AL., 2008) 51

ABBILDUNG 18: REM-AUFNAHME EINER VERKALKTEN ELEKTRODE (MANGOLD, ET AL., 2011) 52

ABBILDUNG 19: DARSTELLUNG DES GRUNDLIEGENDEN AUFBAUS DES DIACHEM®-ELEKTRODENSTACKS (5 PARALLELE ELEKTRODEN) (HAMPEL, ET AL., 2005) 57

ABBILDUNG 20: DARSTELLUNG EINES EINZEL-ELEKTRODENPAARES MIT EDUKT- UND PRODUKTSTROM (FOTTNER, 2006) 58

ABBILDUNG 21: RUNDREAKTOR, ERSTE REAKTORGENERATION 59

ABBILDUNG 22: RECHTECKREAKTOR, ZWEITE REAKTORGENERATION 60

ABBILDUNG 23: RUNDREAKTOR MIT INLINER, DRITTE REAKTORGENERATION 61

ABBILDUNG 24: ELEKTROPHILER ANGRIFF DES OZONMOLEKÜLS AUF INDIGOCARMIN (BELKE, 2010) 65

ABBILDUNG 25: KOMPONENTEN DER SENSORZELLE EC 31330 (HACH ULTRA ANALYTICS GMBH, 2008) 67

ABBILDUNG 26: FUNKTIONSPRINZIPSKIZZE DES AMI CODES II (SWAN ANALYTICS , 2010) 68

ABBILDUNG 27: VERDÜNNUNGSREIHE ZUR ERMITTLUNG DER ABTÖTUNGSRATEN MIT 2 L PUFFERVOLUMEN (GEIß, 2009) 71

ABBILDUNG 28: UNTER UV-BESTRAHLUNG FLUORESZIERENDES RIBOFLAVIN NACH EINEM REINIGUNGSTEST 73

ABBILDUNG 29: MUSTER-OZONAUFBAU ZUR ERMITTLUNG DER OZONEXPOSITION IN EINEM KREISLAUFSYSTEM 75

ABBILDUNG 30: SCHEMA DER VERSUCHSANLAGE, IN DIESEM FALL MIT EINEM ANGESCHLOSSENEN PUFFERBEHÄLTER MIT 2 L VOLUMEN (GEIß, 2009) 80

Abbildung 31: Aufbau der Laboranlage für die Kinetik- und Mikrobiologieversuche (Geiß, 2009) 81

Abbildung 32: Versuchsanlage zur Evaluierung von Entkalkungsroutinen 82

Abbildung 33: Visualisierungsoberfläche mit Eingabefeldern und angezeigten Prozessparametern 83

Abbildung 34: R&I-Schema der halbtechnischen Versuchsanlage zur Evaluierung von Entkalkungsroutinen 85

Abbildung 35: Versuchsaufbau der Pilotanlage mit Tank 86

Abbildung 36: R&I-Schema der Demonstrationsanlage 87

Abbildung 37: Halbwertszeiten von elektrolytisch generiertem Ozon bei verschiedenen Stromdichten 89

Abbildung 38: Ozonleistung in Abhängigkeit von der Wassertemperatur 90

Abbildung 39: Ozonleistung bei verschiedenen Leitfähigkeiten 91

Abbildung 40: Leitfähigkeitsabhängigkeit der Ozongenerierung 92

Abbildung 41: Stromausbeute in Abhängigkeit vom Systemdruck 93

Abbildung 42: Ozonaufbau bei 4 A Stromstärke und Ozonabbau bei 17°C 94

Abbildung 43: Spannungsentwicklung bei unterschiedlichen Stromdichten 95

Abbildung 44: Elektrodenstackperformance bei 1 m³/h, Anlage A 96

Abbildung 45: Elektrodenstackperformance bei 2 m³/h, Anlage B 97

Abbildung 46: Ozonleistung bei verschiedenen Umpolzeiten (Mangold, et al., 2011) 98

Abbildung 47: Abnahme der Leitfähigkeit und Calciumkonzentration im Versuchskreislauf bei Umpolintervallen von 15 und 30 Minuten (Mangold, et al., 2011) 99

Abbildung 48: Ozonproduktion und Leitfähigkeit im Normalbetrieb, nach gezielter Verkalkung (19 h mit 20 A und 30 min. Umpolintervall) und nach der Entkalkung (2 h mit 1molarer HCl) (Mangold, et al., 2011) 99

Abbildung 49 und 50: REM-Aufnahmen einer neuen (links) und einer verkalkten (rechts) BDD-Elektrode (Mangold, et al., 2011) 100

Abbildung 51 und 52: REM-Aufnahme einer neuen (links) und einer verkalkten (rechts) Membran (Mangold, et al., 2011) 100

Abbildung 53 und 54: REM-Aufnahmen nach Behandlung einer verkalkten Elektrode mit 0,3molarer Zitronensäure (links) und 1molarer Salzsäure (rechts) (Mangold, et al., 2011) 101

Abbildung 55 und 56: REM-Aufnahmen nach Behandlung einer verkalkten Membran mit 0,3molarer Zitronensäure (links) und 1molarer Salzsäure (rechts) (Mangold, et al., 2011) 101

Abbildung 57 und 58: REM-Aufnahme nach Behandlung einer verkalkten Elektrode mit 1molarer Zitronensäure (links) und 1molarer Essigsäure (rechts) (Mangold, et al., 2011) 102

Abbildung 59 und 60: REM-Aufnahme nach Behandlung einer verkalkten Membran mit 1molarer Zitronensäure (links) und 1molarer Essigsäure (rechts) (Mangold, et al., 2011) 102

Abbildung 61 und 62: 4g/h-Elektrodenstack mit starken Verkalkungen nach dem Betrieb in hartem Wasser (oben) und nach Reinigung in 1molarer Salzsäure und Tausch der Membranen (unten) 103

Abbildung 63: Ozonleistung an einem verkalkten 4g/h-Elektrodenstack vor und nach Entkalkung und nach Membrantausch (Mangold, et al., 2011) 103

Abbildung 64: Darstellung des für die Laboruntersuchungen verwendeten, optisch zugänglichen Reaktors ... 105

Abbildung 65: Ozonleistung in Abhängigkeit vom Volumenstrom 106

Abbildung 66: Ozonleistung in Abhängigkeit von der Reynoldszahl 107

ABBILDUNG 67: PROZENTUALE ELEKTRODENEFFIZIENEN BEI VERSCHIEDENEN ANSTRÖMWINKELN UND NACH ALTERUNG DER ELEKTRODE 108
ABBILDUNG 68 UND 69: DÜSENBAUTEIL "KONISCHER AUSLAUF" (LINKS) UND "CARNOT-STOß" (RECHTS) 108
ABBILDUNG 70: OZONLEISTUNG IN ABHÄNGIGKEIT UNTERSCHIEDLICHER DÜSENBAUTEILE UND DER RESULTIERENDEN DRUCKVERLUSTE 109
ABBILDUNG 71: ERSTE REAKTORSTUDIE 110
ABBILDUNG 72: LEISTUNGSTEST 1. REAKTORSTUDIE 111
ABBILDUNG 73: STROMAUSBEUTE IN ABHÄNGIGKEIT DER REYNOLDSZAHL - 1. REAKTORSTUDIE 112
ABBILDUNG 74 UND 75: PVC-REAKTOR SEITLICH (LINKS) UND IN BETRIEB VON OBEN (RECHTS) 113
ABBILDUNG 76: PVC-REAKTOR FÜR EINFACHEN (OBEN RECHTS), 1,5FACHEN (OBEN MITTE) UND DOPPELTEN (OBEN LINKS) PLATTENELEKTRODENABSTAND UND 4 ANSTRÖMUNGSRICHTUNGEN (S. UNTEN) 114
ABBILDUNG 77: VERGLEICH ZWISCHEN 1. REAKTORSTUDIE UND PVC-REAKTOR 115
ABBILDUNG 78: STROMFAHNENÜBERSTAND 116
ABBILDUNG 79: OZONLEISTUNG IN ABHÄNGIGKEIT VON DER ANSTRÖMHÖHE 116
ABBILDUNG 80: VARIATION ELEKTRODENABSTAND UND VERSCHIEDENE ANSTRÖMUNGEN 117
ABBILDUNG 81: OZONLEISTUNG IN ABHÄNGIGKEIT VON ANSTRÖMWINKEL UND ELEKTRODENABSTAND 117
ABBILDUNG 82: VERSCHIEDENE STRÖMUNGSLENKUNGEN 118
ABBILDUNG 83: LEISTUNGSTEST PVC-REAKTOR, ANSTRÖMUNG 90° UND VARIABLER VOLUMENSTROM 119
ABBILDUNG 84: ABHÄNGIGKEIT DER OZONLEISTUNG VON REYNOLDSZAHL BEI 90°-ANSTRÖMUNG 119
ABBILDUNG 85: ABHÄNGIGKEIT DER OZONLEISTUNG VON REYNOLDSZAHL BEI 90°-ANSTRÖMUNG – STROMDICHTE 120
ABBILDUNG 86: VERGLEICH 90°-ANSTRÖMUNG UND 1. REAKTORSTUDIE BEI 1 UND 5 M³/H 121
ABBILDUNG 87: DARSTELLUNG DER UNTERSCHIEDLICHEN STRÖMUNGSZONEN IM OPTIMIERTEN PVC-REAKTOR 122
ABBILDUNG 88: FINALE REAKTORKONFIGURATION 122
ABBILDUNG 89, 90 UND 91: ENDOSKOPIEBILDER DRUCKRAUM 1. REAKTORSTUDIE 124
ABBILDUNG 92 UND 93: VISUELLER TRÜBUNGSABGLEICH DRUCKRAUMFÜLLUNG 124
ABBILDUNG 94: STATUSFENSTER STEUERUNG 132
ABBILDUNG 95: VERGLEICH DER OZONAUF- UND -ABBAUVORGÄNGE BEI VERSCHIEDENEN STROMSTÄRKEN 135
ABBILDUNG 96: VERGLEICH OZONAUFBAU BEI UNTERSCHIEDLICHEN STROMSTÄRKEN 136
ABBILDUNG 97: VERGLEICH OZONABBAU 1. PHASE BEI UNTERSCHIEDLICHEN STARTKONZENTRATIONEN 137
ABBILDUNG 98: VERGLEICH OZONABBAU 2. PHASE BEI UNTERSCHIEDLICHEN STARTKONZENTRATIONEN 137
ABBILDUNG 99: VERGLEICH OZONAUF- UND -ABBAUVORGÄNGE BEI UNTERSCHIEDLICHEN GESAMTVORLAUFDRÜCKEN 138
ABBILDUNG 100: VERGLEICH OZONABBAUPHASE II BEI NORMAL- UND ÜBERDRUCK 139
ABBILDUNG 101: BETRIEBSZUSTÄNDE SPRÜHKUGEL 141
ABBILDUNG 102: BETRIEBSZUSTÄNDE SCHWALLREINIGER 142
ABBILDUNG 103: VERGLEICH BETRIEBSZUSTÄNDE SPRÜHKUGEL UND SCHWALLREINIGER 143
ABBILDUNG 104: BENETZUNGSSCHEMA RIBOFLAVIN 144
ABBILDUNG 105: VERGLEICH OZONAUFBAU BEI SPRÜHKUGEL UND SCHWALLREINIGER BEI 240 A 145
ABBILDUNG 106: AUFNAHME FÜR DIE ÜBERSTRÖMUNGSVERSUCHE 146
ABBILDUNG 107: BESCHICKTE METALLPLÄTTCHEN FÜR DIE ÜBERSTRÖMUNGSVERSUCHE 147

Abbildung 108: Oberflächenrauigkeit der Plättchen für die Überströmungsversuche am Lehrstuhl für mikrobielle Ökologie 148
Abbildung 109: Labortank für die OF-Desi-Versuche (auf dem rechten Bild eine Ausschnittszeichnung der oberen Ventilanordnung) 149
Abbildung 110: Suspensionstest E. coli im optisch zugänglichen Laborreaktor 151
Abbildung 111: Zeitabhängige mittlere logarithmische Keimzahlreduktion – mobile Phase 152
Abbildung 112: Versuchsaufbau "angetrocknete Keime", Metallplättchenaufnahme im Rücklauf der Laboranlage 153
Abbildung 113: Zeitabhängige mittlere logarithmische Keimzahlreduktion - angetrocknete Keime 153
Abbildung 114: Zeitliche mittlere logarithmische Keimzahlreduktion - Tankdesinfektion 154
Abbildung 115: Vergleich Ozonexposition am Tankein- und -auslauf in einem Laborversuch mit 5,0 A 155
Abbildung 116: Abgleich ATP und Standardmikrobiologie 156
Abbildung 117: Zeitabhängige Desinfektionseffizienz (Rinswassertest) 157
Abbildung 118: Desinfektionseffizienz Tankoberfläche 158
Abbildung 119: Durchflussvariation Orbisphere 160
Abbildung 120: Durchflussvariation Mettler 160
Abbildung 121: Genauigkeit und Stabilität Durchfluss - Mettler 161
Abbildung 122: Genauigkeit und Stabilität Durchfluss - Orbisphere 162
Abbildung 123: Genauigkeit und Stabilität Durchfluss - SWAN 163
Abbildung 124: Genauigkeit und Stabilität Kreislauf - alle Sensoren 163
Abbildung 125: Trägheitsverhalten - Anlaufzeiten nach Stillstand 164
Abbildung 126: Trägheitsverhalten - Ein- und Ausschaltzyklen 165
Abbildung 127: Trägheitsverhalten - Zeitverschiebung bei Umpolung 166
Abbildung 128: Versuchsaufbau Materialtest (zu sehen sind die einzelnen Materialkapseln, befüllt mit Materialstreifen) 168
Abbildung 129: Ozonkonzentration während des Materialtests 169
Abbildung 130: Oberflächenrauhigkeitsanalyse PVDF vor der Ozonierung 170
Abbildung 131: Oberflächenrauhigkeitsanalyse PVDF nach der Ozonierung 170
Abbildung 132: Gesamtauswertung V_2A 171
Abbildung 133: Bewertungsmatrix Druckraumfüllung 180
Abbildung 134, 135, 136 und 137: Erläuterungen zur Bewertungsmatrix 181
Abbildung 138: Berechnete Werte Ozonaufbau 185
Abbildung 139: Berechnete Werte Ozonabbau 188
Abbildung 140: Amortisationszeiten elektrolytisch generiertes Ozon gegen Monobromessigsäure 199
Abbildung 141: Amortisationszeiten elektrolytisch generiertes Ozon gegen Peressigsäure 200
Abbildung 142: Amortisationszeiten elektrolytisch generiertes Ozon gegen Chlordioxid 200
Abbildung 143: Alternative Applikationen für BDD-Elektroden im life-science-Bereich 204

III. Tabellenverzeichnis

TABELLE 1: AUSGEWÄHLTE EUROPÄISCHE NORMEN FÜR DESINFEKTIONSMITTEL (GORONCY-BERMES, 2010) ... 8
TABELLE 2: EINTEILUNG DER DESINFEKTIONSMITTEL NACH IHRER CHEMISCHEN REAKTION (SÜDZUCKER AG, 1998) ... 10
TABELLE 3: VERFAHRENSSCHRITTE UND DEREN AUFGABEN BEI DER CIP-REINIGUNG (GÜNSEL, ET AL., 1998) ... 13
TABELLE 4: SCHRITTABFOLGE DER TANKDESINFEKTION IN BRAUEREIEN (KUNZE, 1998) ... 14
TABELLE 5: EIGNUNG VON CHLOR, CHLORDIOXID UND ELEKTROCHEMISCHER AKTIVIERUNG ... 17
TABELLE 6: EIGNUNG VON HALOGENCARBONSÄUREN, PEROXIDVERBINDUNGEN UND OBERFLÄCHENAKTIVEN TENSIDEN ... 18
TABELLE 7: EIGNUNG VON ALKOHOLEN, ALDEHYDEN UND PHENOLEN ... 19
TABELLE 8: EIGNUNG VON UV-BESTRAHLUNG, THERMISCHER DESINFEKTION UND FILTRATION ... 20
TABELLE 9: BUNSEN´SCHER ABSORPTIONSKOEFFIZIENT FÜR OZON NACH GMELIN (DVGW REGELWERK 2002) ... 23
TABELLE 10: VERGLEICH DER DESINFEKTIONSWIRKUNG VON OZON UND CHLOR (NACH BRINGMANN UND KESSEL) (FIGAWA ARBEITSKREIS OZON, 1985) ... 27
TABELLE 11: WERTETABELLE ZU ABBILDUNG 6 (WALLHÄUßER, 1995) ... 28
TABELLE 12: VERGLEICH DER EMPFINDLICHKEIT VERSCHIEDENER MIKROORGANISMEN GEGENÜBER OZON ANHAND DER EXPOSITIONSWERTE FÜR DIE REDUKTION UM 99 % (DVGW REGELWERK 2002) ... 28
TABELLE 13: DESINFEKTIONSTEST MIT UNTERSCHIEDLICHEN DURCHFLÜSSEN UND STROMSTÄRKEN (POREMBRA, 2005) ... 40
TABELLE 14 UND 15: BERECHNUNG DER FREIEN DURCHGANGSFLÄCHE BEI GÄNGIGEN STACKGRÖßEN DURCH BERECHNUNG DER EINZELFLÄCHEN ... 62
TABELLE 16: BERECHNUNG DER FREIEN DURCHGANGSFLÄCHE BEI GÄNGIGEN STACKGRÖßEN BEI VERWENDUNG VON POLYLINIEN 62
TABELLE 17: BESCHREIBUNG DER DREI EINGESETZTEN UND VALIDIERTEN SENSOREN ANHAND DES MESSBEREICHS UND DER POSTULIERTEN GENAUIGKEIT ... 66
TABELLE 18: VALIDIERUNGSKEIME LABOR (LANG-HALTER, 2010) ... 72
TABELLE 19: VERWENDETE STATISTISCHE ABSICHERUNGEN UND BERECHNUNGEN (GROTE, ET AL., 2007) ... 79
TABELLE 20: LEISTUNGSDATEN DER CRN 10-4 (GRUNDFOS AG, 2010) ... 82
TABELLE 21: LEISTUNGSDATEN DER CRN 15-3 (GRUNDFOS AG, 2010) ... 87
TABELLE 22: BERECHNUNG DER FREIEN DURCHGANGSFLÄCHE BEI DEN STACKGRÖßEN 4 UND 6 G/H ... 110
TABELLE 23 UND 24: BERECHNUNG DER FREIEN DURCHGANGSFLÄCHE BEI DEN MOMENTAN GÄNGIGSTEN STACKGRÖßEN BEI EINBAU IN DEN PVC-REAKTOR ... 113
TABELLE 25: ÜBERPRÜFUNG DER HYDRAULIK IN DER DEMONSTRATIONSANLAGE FÜR EINE HAUPTNENNWEITE VON DN 50 ... 127
TABELLE 26: HYDRAULISCHE ÜBERPRÜFUNG DER EINZELSTRÄNGE FÜR EINE NENNWEITE VON DN 25 UND GLEICHBERECHTIGTEN STRÖMUNGEN ... 127
TABELLE 27: ÜBERPRÜFUNG DER HYDRAULIK BEI LEISTUNGSPROPORTIONALER VOLUMENSTROMAUFTEILUNG - 4G/H-REAKTOR ... 128
TABELLE 28: ÜBERPRÜFUNG DER HYDRAULIK BEI LEISTUNGSPROPORTIONALER VOLUMENSTROMAUFTEILUNG - 6G/H-REAKTOR ... 128
TABELLE 29: DRUCKVERLUSTBERECHNUNG FÜR EINE DN-50-CARNOT-ARMATUR BEI 12 M^3/H UND EINER BOHRUNG VON 32 MM ... 129

TABELLE 30: DRUCKVERLUSTBERECHNUNG FÜR EINE DN25-CARNOT-ARMATUR BEI GLEICHBERECHTIGTEN STRÖMUNGSVERHÄLTNISSEN UND EINER BOHRUNG VON 17 MM 129
TABELLE 31: ÜBERSICHT VISUALISIERUNGSFENSTER DEMONSTRATORSTEUERUNG 133
TABELLE 32: HALBWERTSZEITBERECHNUNG BEI NORMAL- UND ÜBERDRUCK 139
TABELLE 33 UND 34: WERTETABELLE SPRÜHKUGEL (LINKS) UND SCHWALLREINIGER (RECHTS) 141
TABELLE 35: ÜBERSICHT REINIGUNGSRESULTAT BEI SPRÜHKUGEL UND SCHWALLREINIGER 144
TABELLE 36: TRÄGHEIT - MAXIMALE KONZENTRATIONSÄNDERUNGSRATEN 165
TABELLE 37: TRÄGHEITSVERHALTEN - ZEITVERSCHIEBUNGEN 167
TABELLE 38: WERTETABELLE FÜR ABBILDUNG 138 186
TABELLE 39: KONZENTRATIONSGLEICHUNGEN FÜR AUSGEWÄHLTE ZEITPUNKTE 186
TABELLE 40: VERBLEIBENDE OZONKONZENTRATIONEN BEI ELEKTRODENABSCHALTUNG 187
TABELLE 41: WERTETABELLE FÜR ABBILDUNG 139 187
TABELLE 42: NUTZWERTANALYSE ONLINE-SENSORIK 193
TABELLE 43: LANG- UND KURZZEITEIGNUNG THERMOPLASTE UND EDELSTÄHLE 193
TABELLE 44: LANG- UND KURZZEITEIGNUNG ELASTOMERE / KERAMIK 194

IV. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
BDD	boron-doped diamond / bordotierter Diamant
CIP	cleaning in place
SAL	Sterility Assurance Level
DIN	Deutsches Institut für Normung
EN	Europäische Norm
D-Wert	Dezimaler Reduktionswert
MLK	Mittlere Logarithmische Keimzahlreduktion
z-Wert	Neigungswinkel der thermischen Abtötungskurve
TDT	Terminal Death Time
hl	Hektoliter (= 100 l)
GMP	Good Manufacturing Practice
ECA	Elektrochemische Aktivierung
TVO	Trinkwasserverordnung
OF-Desi	Oberflächendesinfektion
UV	Ultraviolett
KZE	Kurzzeiterhitzung
TOC	Total Organic Carbon
THM	Trihalogenmethan
POU	Point Of Use
AOP	Advanced Oxidation Process
hν	Bestrahlung mit UV-Licht
h	Planck´sches Wirkquantum
e^-	Elektron
DVGW	Deutscher Verband des Gas- und Wasserfaches
DPD	N,N-diethyl-p-phenylendiamin
EAOP	Electrochemical Advanced Oxidation Process
S	Siemens

eV	Elektronenvolt
CSB	Chemischer Sauerstoff-Bedarf
COD	Chemical Oxygen Demand
F	Faraday-Konstante
KBE	Kolonie-bildende Einheit
O	Ozonexposition
ς	Druckverlust
Re	Reynoldszahl
FDA	Food and Drug Administration
AAS	Atom-Adsorptions-Spektroskopie
DSA	Dimensionsstabile Anoden
REM	Rasterelektronenmikroskop
HF-CVD	Hot Filament Chemical Vapour Deposition
P_{O3}	Ozonleistung
$\eta(I)$	Elektrischer Wirkungsgrad / Stromausbeute
η_{O3}	Wirkungsgrad, bezogen auf die Nominalleistung
PVDF	Poly-Vinyliden-Fluorid
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
CAD	Computer-aided Design
ATP	Adenosintriphosphat
RLU	Relative Light Units
HEC	Hydroxyethylcellulose
R&I-Schema	Rohrleitungs- und Installationsschema
HWZ	Halbwertszeit
IGF	Industrielle Gemeinschaftsforschung
Log-Stufe	Dezimierung um eine Zehnerpotenz
DN 50	Nenndurchmesser 50 mm
PTFE	Polytetrafluorethylen, Teflon
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
TP	Touchpanel

$p_ü$	Überdruck
atm. (veraltet)	Atmosphärischer Druck
V_4A	Edelstahl der Klasse 1.4401 oder höherwertig
316L	Edelstahl „low carbon“
ZKG	Zylindrokonischer Gärtank
cfu	colony forming unit (entspricht KBE)
SK	Sprühkugel
SR	Schwallreiniger
ppb	parts per billion, bei Ozon gleichbedeutend mit µg/l
V_2A	Edelstahl der Klasse 1.4301 oder höherwertig
PVC	Polyvinylchlorid
PE	Polyethylen
PPs	Polypropylen (Handelsname)
NBR	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk
FFKM	Perfluorierter Kautschuk
PS	Polystyrol
PPO	Polyphenylidenoxid
POM	Polyoxymethylen
PA	Polyamid
MAK-Wert	Maximale Arbeitsplatzkonzentration

Die vorliegende Arbeitet befasst sich mit der Oberflächendesinfektion im Getränkesektor unter Verwendung von elektrolytisch generiertem Ozon. Dieses umweltschonende Desinfektionsmittel wird über bordotierte Diamantelektroden direkt aus dem Wasser hergestellt, in ihm gelöst und über spezielle Reinigungsarmaturen in Brauereitanks eingebracht. Das Forschungsziel besteht in der Konzeption einer vollwertigen CIP-Desinfektionsstation, die ein Substitut für die derzeit standardmäßig verwendete Dosierung von persistenten Chemikalien darstellen soll.

In Grundlagenversuchen werden die Abhängigkeiten der Ozongenerierung von den Parametern Druck, Temperatur und Wasserleitfähigkeit bestimmt und die Halbwertszeit elektrolytisch generierten Ozons bei verschiedenen Stromdichten überprüft. Zusätzlich hilft die Entwicklung von Polarisations- und Entkalkungsroutinen, den kalkbedingten Ozonleistungsverlust und den primär feststellbaren Widerstandsanstieg in Grenzen zu halten. Die Gesamtheit dieser Versuche ermöglicht die Konzeption einer ganzheitlichen Steuerung für die Demonstrationsanlage, die unter Einhaltung geltender GMP-Richtlinien und Anwendung einer Scale-up-Systematik aus der ursprünglichen Laboranlage hervorgeht.

Für das Herzstück der Anlage, die so genannten „Elektrodenstacks“, also die Einheit mehrerer gestapelter Plattenelektroden, wird – ebenso vorerst aus der Laborebene heraus, danach auch im Praxismaßstab – unter Zuhilfenahme optisch zugänglicher Baukastensysteme zur Eruierung sämtlicher hydraulischer Eingriffs- und Optimierungsmöglichkeiten die Reaktorkonfiguration mit der bestmöglichen Technologieperformance ausgewählt. Die Eruierung der applikationsorientierten Druckraumfüllung Natriumbisulfit ermöglicht eine ebenfalls unter optischen und stabilitätsgeschuldeten Aspekten sichere Lösung.

Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Oberflächendesinfektion stellen einen weiteren Hauptpunkt der Arbeit dar. Neben der detaillierten Analyse des Ozonauf- und –abbaus in realen zyklischen Systemen geht die Sprühkugel als die effektivere Reinigungsarmatur im Vergleich zum Schwallreiniger aus dem Auswahlverfahren hervor. Die Bestätigung des Oberflächendesinfektionseffekts von Ozon erfolgt über mikrobiologische Test sowohl an speziellen Konstruktionen im Labor als auch an einem tatsächlich im Einsatz befindlichen Brauereitank. Hierfür erweist sich der Einsatz eines im Vergleich zur Standardmikrobiologie sehr schnell durchführbaren ATP-Biolumineszenztests als sehr praktisch und hinreichend exakt. Aus dem Vergleich dreier Online-Sensoren für gelöstes Ozon geht der kolorimetrische Sensor als die günstigste Alternative hervor. In einem umfangreichen Materialtest wird auf die Verträglichkeit gängiger Rohrleitungs- und Plattenmaterialien eingegangen, wobei ebenfalls übliche Dichtungselastomere der Ozonexposition unterworfen wurden.

Des Weiteren ist die Risiko- und Verfahrensbewertung sowohl für die Markteinführung als auch unter Gesichtspunkten der Arbeits- und Prozesssicherheit unabdingbar. Die Verdrängung des relativ langlebigen gasförmigen Ozons nach dem Desinfektionsschritt erscheint hierbei durch das Vorspannen des Tanks vor der nächsten Befüllung bewerkstelligbar. Wirtschaftlichkeitsberechnungen gegenüber den momentan verwendeten Chemikalien ergeben zudem eine im Großen und Ganzen vergleichbare finanzielle Belastung für den späteren Technologienutzer.

Im Fazit werden neben verfahrenstechnischen Grundlagen einer CIP-Desinfektions-Station auf Basis der verwendeten Ozontechnologie auch Empfehlungen für den langfristig stabilen Elektrodenstackbetrieb gegeben. Ebenfalls wird auf die Möglichkeit von Anschluss-projekten in anderen Bereichen der Lebensmittel- und Pharmazeutikaherstellung eingegangen.

The following thesis is concerned with the surface disinfection in the beverage sector, using electrolytically generated ozone. The environmentally friendly disinfectant is produced via boron-doped diamond electrodes directly from the water itself, dissolved in it and distributed into brewery tanks by special cleaning fittings. The goal of research is to design a complete CIP disinfecting station, which purports to be a substitute for the currently used standard doses of persistent chemicals.

In basic experiments, both the dependencies of the ozone generation of the parameters pressure, temperature and water conductivity are determined, as well as the half-life of electrolytically generated ozone is tested at different current densities. In addition, supported by the development of routines for the polarization and decalcification of the electrodes, the ozone power loss caused by limescale and the primarly observable increase of resistance was lowered to a reasonable level. The totality of these tests enables the design of an integrated control system for the demonstration plant, which is apparent in conformity with current GMP standards and the application of a scale-up system from the original laboratory equipment.

For the heart of the system, the so-called "electrode stacks", which is the unit of several stacked plate electrodes, - out well for the time being from the laboratory level, then in practice scale - with the help of optical transparent modular systems to identify all hydraulic opportunities for engagement and optimization, an optimal reactor was configured to fully utilise the performance of this technology. The application-oriented determination of the pressure chamber filling sodium bisulfite also allows a safe solution in terms of optical and stability issues.

Process engineering studies on surface disinfection represent another main point of this thesis. In addition to the detailed analysis of the increasing and decreasing of the ozone concentrations in real cyclical systems, the spray ball turns out to be the more effective cleaning fitting in comparison to the surge cleaner. The confirmation of the surface disinfection effect of ozone is carried both on microbiological tests in special validation constructions in the laboratory, and actually in use in a brewery tank. For this proves the use of a – compared with standard microbiology - rapidly feasible ATP bioluminescence test is very practical and sufficiently accurate. Comparing three online sensors for dissolved ozone the colorimetric sensor arises as the cheapest alternative. In an extensive material analysis not only the compatibility of common piping and sheet materials is tested, but also common seal elastomers were subjected to an ozone exposure.

Furthermore, the included risk-assessment process is suitable for the market launch, as well as essential in terms of work and process safety. The displacement of the relatively long-lived gaseous ozone for the disinfection step can be managed by preloading the tank with CO_2 before refilling. Cost calculations in comparison with currently used chemicals also show a broadly similar financial burden for future technology users.

Finally, the conclusion in addition to the procedural foundations of a CIP disinfecting station on the basis of the used ozone technology recommendations for the long-term stable electrode stack operation are made, too. The view on future applications deals with the possibility of other projects in the field of food and pharmaceuticals production.

1. Einleitung

Die Lebensmittelerzeugung ist ein Industriezweig, der heutzutage immer stärkeren Kontrollen unterworfen ist. Der Lebensmittelproduzent hat die Pflicht, hochwertige Produkte mit möglichst gleichbleibender Qualität für den Markt zur Verfügung zu stellen. Hierzu bedarf es unter Anderem der intensiven Pflege der zur Herstellung der Lebensmittel eingesetzten Gerätschaften, weshalb aufgrund der Verderblichkeit der meisten Produkte bei jedem Chargenwechsel eine vollständige und rückstandsfreie Reinigung und Desinfektion aller produktberührten Flächen gewährleistet sein muss, um Kontaminationen unter allen Umständen verhindern zu können. (TUM; ESAU & HUEBER GmbH, 2010) In vielen Fällen müssen die Behältnisse deshalb nach jeder Charge oder zumindest in regelmäßigen Abständen desinfiziert werden, um Bakterien, Viren, Pilze und Sporen abzutöten. Hierzu stehen für die verschiedenen Desinfektionsaufgaben die unterschiedlichsten Desinfektionsmittel und -verfahren zur Verfügung. (Wallhäußer, 1995)

Die Anforderungen, die an ein Desinfektionsmittel in der Lebensmittelindustrie gestellt werden, sind jedoch gegenläufig. Einerseits soll das Desinfektionsmittel eine zuverlässige und lückenlose Wirksamkeit besitzen, andererseits sowohl von seinem Gefährdungspotential in Richtung Personal, Produkt und Material völlig unbedenklich sein als auch umweltverträglich („biologisch abbaubar“), preiswert und einfach zu verwenden sein. Viele im Lebensmittelsektor eingesetzte Desinfektionsmittel, wie z.B. Chlor und seine Derivate, peroxidische Verbindungen oder Ammoniumverbindungen erfüllen diese Eigenschaft nicht oder nur zum Teil. Sie sind teilweise ätzend, humantoxisch, haben ein karzinogenes Potential, sind entflammbar oder sogar explosiv und stellen für den Anwender und die Umwelt ein Gefahrenpotential dar. Oxidierende Inhalts- und Wirkstoffe wie Peroxide oder Halogene können bestimmte Metalle angreifen und somit die Langlebigkeit der Produktionsanlagen senken. (Kulozik, et al., 2010) Bei der Desinfektionsmittelanwendung darf dieses keinesfalls mit dem Lebensmittel der nächsten Charge in Kontakt kommen, weswegen nach jeder Desinfektion ein Ausspülen des Desinfektionsmittels oder eine ausreichend lange Wartezeit zum Abklingen der z. B. oxidativen Wirkung notwendig ist. (TUM; ESAU & HUEBER GmbH, 2010)

Der Verbrauch an Desinfektionsmitteln (einschließlich konfektionierter Mittel) in der deutschen Lebensmittelindustrie liegt bei einer Größenordnung von 130 kt/a, wobei Grundchemikalien wie Säuren oder Laugen hierin noch nicht enthalten sind. (Wildbrett, 1996) Aus dieser Zahl wird ersichtlich, dass damit auch ein hoher monetärer Aufwand verbunden ist. Bei einer mittelständischen Brauerei mit beispielsweise 15.000 Hektoliter Jahresproduktion, machen allein die Kosten für die Tankdesinfektion jährlich etwa 2.000 € aus. Je nach Jahresausstoß verhält sich dieser Gesamtpreis linear abhängig dazu. Prognosen über zukünftig zu erwartende Verbrauchsmengen lassen sich nur schwer abschätzen, einerseits aufgrund steigender Anforderungen an die sensorische wie mikrobielle Qualität der Lebensmittel, andererseits zwingen gesetzliche Auflagen und steigende Abwassergebühren zu Einsparungsmaßnahmen im Bereich der chemischen Hilfsmittel.

Ozon hingegen ist ein Desinfektionsmittel, das die beiden Eigenschaften Wirksamkeit und Unbedenklichkeit gut vereint. Es ist mit der etwa 9000fachen Wirkung von Chlor eines der stärksten Desinfektionsmittel und bildet bei richtiger Anwendung nahezu keine toxischen Nebenprodukte. (FIGAWA Arbeitskreis Ozon, 1985) (Kurzmann, 1993)

Ozon wird bereits seit Mitte des 19. Jahrhunderts zu Reinigungs- und Desinfektionszwecken verwendet und vorwiegend bei der Aufbereitung von Trink- und Prozesswasser zur umweltfreundlichen Oxidation von Eisen, Mangan und organischen Substanzen eingesetzt. In Trinkwasserwerken gehört die Ozonierung unterdessen zu den zentralen Aufbereitungsstufen und eignet sich, verglichen mit anderen Verfahren, sowohl zur Entfernung von persistenten Inhaltsstoffen als auch zur Wasserdesinfektion. (Heim, et al., 2011)

Das Verfahren der Ozonierung tötet pathogene Keime ab und ermöglicht die oxidative Mineralisierung / Elimination / Transformation von nicht bzw. nur schlecht abbaubaren organischen Spurenstoffen ermöglicht. (Kramer, et al., 2008) Der Vorteil einer Ozonierung ist, dass sich die Ozonmoleküle aufgrund ihrer Reaktivität und der damit verbundenen Instabilität im Laufe der Zeit rückstandsfrei zersetzen. Die Pharmaindustrie hat bereits das Potenzial der Ozontechnologie für die Desinfektion von Wasser entdeckt. Bei der Produktion von Arzneimitteln muss ohne konventionelle Chemikalien desinfiziert werden, was durch die streng überwachte Nachweispflicht einer chemikalienfreien oder rückstandslosen Produktion durchgesetzt wird. (Multhauf, 2006) Des Weiteren kommt die Ozonierung bisher bei der Entkeimung von Schwimmbecken-, Trink- und Abwasser zum Einsatz; als Bleichmittel und damit Substitut für Chlor und seine Derivate in der Papier- und Zellstoffindustrie erfreut es sich ebenso wie zu Synthesezwecken in der chemischen Industrie und zur Desodorierung vermehrter Beliebtheit. (Hapke, 2010) Neben der Desinfektion von Arbeitsflächen in lebensmittelverarbeitenden Betrieben findet Ozon auch im Brauwesen bereits Anwendung, vor allem zur Brau- und Brauchwasserdesinfektion. (Kleiner, 2001) So hat z.B. die ESAU & HUEBER GmbH bereits 2005 das ESAZON®-System eingeführt, das auf Basis einer elektrolytischen Ozongenerierung arbeitet und das Ozon „in situ“, also durch die Physisorption und eine anodische Oxidation direkt aus dem Wassermolekül heraus, bildet. Daraus leitet sich auch der Begriff der „Ozonisierung“ als Intensivum der Ozonierung ab, da das Desinfektionsmittel direkt aus dem zu desinfizierenden Medium entsteht.

Gegenüber den alternativen Herstellungsverfahren bietet diese elektrolytische Ozonerzeugung über bordotierte Diamantelektroden (BDD-Elektroden) nochmals erhebliche Vorteile. Zum einen werden weniger Desinfektionsnebenprodukte gebildet, zum anderen wird die Wirksamkeit des Ozons durch die als Vorstufe entstehenden Hydroxylradikale, zumindest in direkter Elektrodenumgebung, verstärkt. Eine verbesserte Energieausbeute bei der Ozonerzeugung und die Möglichkeit, direkt inline zu desinfizieren und auf Mischsysteme verzichten zu können, gehören ebenfalls zu den Vorteilen dieser Ozonerzeugungsvariante. (Becker, 2011) Für die Desinfektion von Behältern konnte die Ozonisierung mithilfe dieser Technologie bislang jedoch nicht genutzt werden. Auch mittels Standardtechnologien hergestelltes Ozon wird bisher nur selten zur Oberflächendesinfektion verwendet. (TUM; ESAU & HUEBER GmbH, 2010) (Ostwald, 2009)

Im Rahmen zweier Forschungsprojekte soll einerseits die Effizienz der Ozonerzeugung mittels Diamantelektroden nochmals gesteigert werden und andererseits eine vollwertige Anlage zur Desinfektion von Oberflächen im Getränkesektor auf Basis dieser Technologie konzipiert und validiert werden. Dabei soll kaltes Wasser ozonisiert werden, um vorgereinigte Behälter so gesundheits- und umweltfreundlich sowie wirtschaftlich effizient desinfizieren. (ESAU & HUEBER GmbH, 2010) (TUM; ESAU & HUEBER GmbH, 2010) Auf Förderprogramme des BMBF („NADINE – Nanoskalare Modifikation von diamantbeschichteten Elektroden für Inlinedesinfektionszwecke in unterschiedlichen

Einsatzgebieten“) und des BMWi ("Entwicklung eines Verfahrens zur Desinfektion von Brauereianlagen mittels ozonhaltigen Wassers") wird im Anhang näher eingegangen.

Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit zielt auf eine Vielzahl an Parametern und Vorgaben sowohl in technologischer (Hydraulik, GMP-Richtlinien, Thermodynamik, etc.) als auch in wirtschaftlicher Hinsicht ab, die im Folgenden erläutert sind:

- Festlegung und Überprüfung relevanter Parameter für einen längerfristigen Elektrodenstackbetrieb
    - Systemdruck, Wassertemperatur, Stromdichte, Leitfähigkeit des Wassers, Polarisations- und Entkalkungsroutinen
    - Reduzierung von Kalkablagerungen auf der Elektrolytmembran durch gezielt hervorgerufene Turbulenzen im Inneren des Reaktors
    - Erhöhung der Langlebigkeit des Elektrodenstacks durch Einführung von Polarisationsroutinen und Entkalkungen
    - Erhöhung der Laufzeiten der Elektroden, was gleichzusetzen ist mit der Reduzierung der auf den Stack wirkenden Belastung bzw. Kraft bei Druckschlägen oder plötzlichen Volumenstromschwankungen

- Konzeption und Konstruktion eines adäquaten Reaktorgehäuses zur Implementierung von bordotierten Diamantelektroden und zur Performanceverbesserung
    - Untersuchungen auf Laborebene, z. B. Überprüfung verschiedener Einbauten in der Abströmung, um die Wasserlöslichkeit des Ozons in Wasser nochmals zu verbessern
    - Eruierung einer ersten praxistauglichen Studie und Validierung dieser
    - Finale Anpassungen mittels hydraulischer Verbesserungen im Praxismaßstab, z. B. verbesserte Anströmung des Stacks in Bezug auf die Ozongenerierung

- Konstruktion und Bau einer vollwertigen (Demonstrations-)Anlage zur Oberflächendesinfektion von Brauereitanks
    - Reduzierung der Prozessschritte der CIP-Reinigung von brauereiüblichen Gär- und Lagertanks um bis zu vier Prozessschritte durch Einsatz der Ozonisierung
    - Deutliche Reduktion an gefährlichen Chemikalien, die zur Desinfektion eingesetzt werden, ebenfalls bezüglich Zwischenlagerung von Chemikalien sowie Installation und Wartung von Dosierstationen (der Transport solcher Chemikalien soll dabei minimiert werden oder sogar komplett entfallen)
    - Verkürzung der Gesamtzeit der CIP-Reinigung um mindestens 15 % (von ca. 180 min auf 150 min)

- Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Oberflächendesinfektion
    - Die Ozonkonzentration im zur Desinfektion verwendeten Wasser sollte zwischen 0,5 und 2,0 mg/l liegen

  - Mikrobiologie: Keimzahlreduktion um fünf Zehnerpotenzen auf Laborebene, Umsetzung auf Praxismaßstab
  - Gute, ausreichend hohe Desinfektion innerhalb von 15 min (statt bisher 30 min bei derzeitiger Anlagentechnik und dementsprechenden Desinfektionsmitteln)
  - Auswahl der geeigneten Reinigungs-/Desinfektionsarmatur
  - Auswahl eines applikationsgerechten Online-Ozon-Sensors zur Minimierung des Betreuungsaufwands
  - Festlegung von Materialbeständigkeiten

- Minderung der vom Ozon ausgehenden Abluftbelastung bei einer bewusst erfolgenden Öffnung des Systems und einer daraus resultierenden Ausgasung

- Reduzierter Verbrauch an Frischwasser durch Rückführung und Wiederverwendung des zur Desinfektion eingesetzten ozonisierten Wassers

- Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens soll sich an der konventionellen Desinfektionsstrategie orientieren

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der Desinfektion und Oberflächendesinfektion

Als Einführung in den Themenkomplex müssen vorerst diverse Definitionen festgelegt werden. Gerade die Unterschiede zwischen (CIP-)Reinigung, Sanitisierung, (Oberflächen-) Desinfektion und Sterilisation müssen einer eindeutigen Abgrenzung unterliegen, um die eben erwähnte Nomenklatur im späteren Verlauf der Arbeit einordnen zu können und den Kontext der Versuchsergebnisse erfassen zu können. Zudem sind viele der nachfolgenden Erläuterungen elementar wichtig für die Versuchsauswertungen.

Die **Reinigung** ist definiert als die Entfernung z. T. sichtbarer organischer und anorganischer Verschmutzungen von Oberflächen; sie wird des Öfteren auch als „Dekontamination“ bezeichnet. Im Lebensmittelsektor sind diese Verschmutzungen Ablagerungen, Produktreste, Mikroorganismen und andere Fremdkörper, die auch unter dem Begriff „Schmutz“ zusammengefasst werden (Südzucker AG, 1998). Es besteht die Möglichkeit, auch trocken zu reinigen, jedoch ist das Verfahren der Wahl im Lebensmittel- und vor allem im Getränkebereich die Nassreinigung unter Verwendung von Wasser und Additiven wie z. B. Laugen, Säuren oder Tensiden, die den Reinigungserfolg verstärken können. Dabei soll die Reduktion pathogener Mikroorganismen auf ein für den Gebrauch sicheres Niveau „safe to handle“ stattfinden, und dies ohne spezielle Sicherheitsvorkehrungen. Bei der Reinigung sollte mindestens eine Reduzierung der oberflächlichen Mikroorganismen um eine Zehnerpotenz erfolgen. Schätzungsweise werden jedoch 3 bis 5 Zehnerpotenzen erreicht. (Laffer, 2010)

Vorrangiges Ziel ist es jedoch nicht, durch das Ausspülen von Mikroorganismen eine Kontaminationsminderung bzw. -verdrängung zu erzielen, sondern es wird hauptsächlich daran gesetzt, vorhandenen oder übrigbleibenden Keimen den Nährboden zu entziehen (Bibek, et al., 2008) und Desinfektionsmitteln den Zugang zu verkeimten Stellen zu ermöglichen. (Mrozek, 1996) Eine erfolgreiche Reinigung ist somit die Grundlage und -voraussetzung für die im Lebensmittelsektor überwiegend folgende Desinfektion oder Sterilisation.

Dieser Erfolg wird nun unter anderem von der Schmutzmenge, seiner Art (z. B. anorganisch: Kalk) und seinem situativen Zustand (z. B. Verkrustungen) beeinflusst; des Weiteren spielen das Design des zu reinigenden Objekts, das Material und dessen Oberflächenrauigkeit eine große Rolle (Südzucker AG, 1998). Wie am Sinner´schen Wirkkreis (s. Abbildung 1) deutlich wird, basiert der Reinigungserfolg auf den Faktoren Zeit, Temperatur, Mechanik und Chemie. (Kulozik, et al., 2010) Die Veranschaulichung an einem Kreis soll die gegenseitige Abhängigkeit widerspiegeln. Bei Reduktion oder Abfall eines der Faktoren muss die dadurch entstehende Vakanz durch den Ausbau einer oder mehrerer anderer Größen kompensiert werden. (Koller, 2008) Zum Teil lässt sich der Wirkkreis auch auf die Desinfektion übertragen.

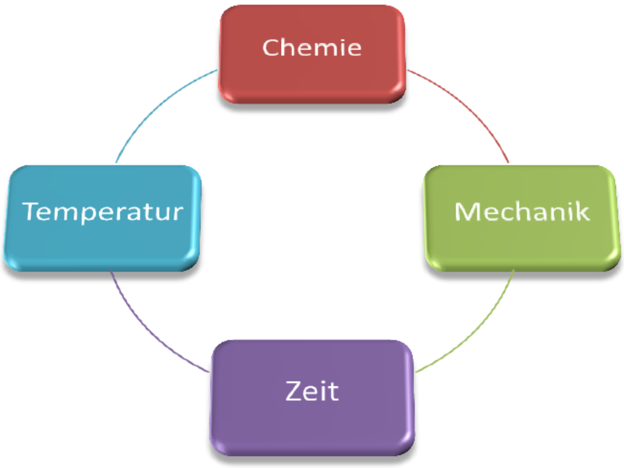


Abbildung 1: Sinner´scher Wirkkreis (Koller, 2008)

Das Wort **Sanitisierung** wird im Lebensmittelbereich vor allem im nordamerikanischen Raum verwendet („sanitizing"). Man versteht darunter eine Prophylaxe zur Verminderung von Keimen und / oder – unter anderem aus dem Kühl- und Reinstwassersektor stammend – die Einhaltung gewisser Obergrenzen einer Verkeimung (Bodenschatz, 2006). In der Praxis kommt die Sanitisierung eher einer Reinigung gleich, die mittels Addition waschaktiver Substanzen und mikrobizider Mittel vertieft und wodurch im Erfolgsfall ein keimarmes Milieu erschaffen wird. In ihrer keimreduzierenden Wirkung steht die Sanitisierung zwischen der Reinigung und der Desinfektion und kann in günstigen Fällen sogar ausreichen, eine mikrobiologisch valide Lebensmittelproduktion durchzuführen. Im Bereich der Pharmazie wird das Verfahren oft in Reinstwasserringleitungen eingesetzt, die beispielsweise unter ständiger Beaufschlagung von kleinen Dosen Ozon auf einem Minimalwert an mikrobiologischer Last gehalten werden; als Indikatorparameter wird bei dieser Anwendung zumeist auf den TOC, online gemessen, zurückgegriffen. (Bendlin, et al., 2004)

Das gemeinsame Ziel der obig definierten **Reinigung** und der **Desinfektion** ist es, Lebensmittel hygienisch einwandfrei und mit angemessener Haltbarkeit zu produzieren, wobei wie gesagt die Reinigung den Mikroorganismen den Nährboden entziehen soll, sodass deren Wachstum unterdrückt wird. (Kulozik, et al., 2010)

Unter der **Desinfektion** versteht man nun das gezielte Abtöten von Mikroorganismen durch chemische, physikalische und/oder mechanische Verfahren, die je nach Eigenschaften des zu desinfizierenden Gegenstandes und Art und Umfang der mikrobiellen Kontamination verwendet werden. (Kulozik, et al., 2010) (Deutsches Institut für Normung e. V. -DIN-, 2006) Jedoch wird diese recht allgemein gehaltene Definition durchaus unterschiedlich interpretiert bzw. angepasst. (Wallhäußer, 1995) In der Getränketechnologie z. B. wird die Desinfektion als völlige Abtötung aller pathogenen Mikroorganismen und Reduktion aller anderen Keime auf einen Wert, der keine negative Auswirkung auf die Produktqualität haben darf, bezeichnet. (Südzucker AG, 1998) Auch die Definition gemäß DIN 10516 lautet, dass die Desinfektion „…eine(r) Reduzierung der Keime auf ein ungefährliches Niveau" entsprechen sollte. (Deutsches Institut für Normung e. V. -DIN-, 2009) Teilweise findet sich sogar die Aussage, dass keine allgemein gültige Beschreibung der Desinfektion existiert. (Bodenschatz, 2006) Die tatsächliche Keimfreiheit ist in der Praxis mittels Desinfektion kaum zu erreichen,

es handelt sich eher um eine Verminderung der Keimzahl entweder auf ein vorgegebenes, tragbares Niveau oder um ein bestimmtes Maß, das wiederum die maximal verbleibende Belastung durch Mikroorganismen automatisch erheblich einschränkt (s. 3.3.8, MLK-Wert).

Im Vergleich zur Desinfektion verlangt eine **Sterilisation** nun die vollständige Abtötung aller vorhandenen Mikroorganismen, auch wenn diese vorübergehend oder längerfristig in einer Dauerform vegetieren, von Viren und Prionen im Produkt (Südzucker AG, 1998). Diese Charakteristik muss eine Desinfektion nicht zwingend aufweisen.

Maßgabe einer Sterilisation ist heutzutage die Einhaltung eines Sterility Assurance Levels (SAL) von 10^{-6}, was gleichbedeutend mit der Reduktion auf 0 KBE bei einer Sicherheit von 1:1.000.000 ist (Bodenschatz, 2006). Bei einer Anzahl von 10^{6} gleichartigen Sterilisationen dürfen sich demnach maximal in einer der Proben vermehrungsfähige Keime befinden.

Desinfektionsverfahren können grundsätzlich in physikalische oder chemische Prozesse eingeteilt werden. Die Kombination der beiden Prozesse wird chemothermische Desinfektion genannt und kann beim Einsatz geeigneter Desinfektanden einen synergistischen Effekt hervorrufen. (Kramer, et al., 2008) Durch die chemothermische Desinfektion ist es mitunter möglich, hitzeempfindliche Güter bei Verwendung thermischer Verfahren bei wesentlich niedrigeren Temperaturen zu desinfizieren oder zu sterilisieren. (Kramer, et al., 2008)

Die Wirksamkeit unterschiedlicher Desinfektionsverfahren unterscheidet sich teilweise sehr, am allermeisten, wenn verschiedene Keimspezies dezimiert werden sollen. Etliche Faktoren sind ausschlaggebend für die erfolgreiche Durchführung einer Desinfektion, mit die wichtigsten sind: (Kulozik, et al., 2010) (Bodenschatz, 2006) (Kramer, et al., 2008)

- Desinfektionsmittelkonzentration
    - zu niedrig: mangelnde Hygiene bzw. keine vollständige Desinfektion; evtl. sogar schädliche Intermediate
    - zu hoch: Rückstands- und Entsorgungsproblematik
- Mikroorganismen:
    - Ausgangskeimzahl (meist maßgebender Effekt)
    - Spezies und potentiell vorhandene Resistenzen
    - Funktionszustand (vegetative Formen, Sporen)
    - Gestalt (Einzelzellen, Agglomerate)
- angewandte Temperatur
    - je höher desto besser ist die Reaktionskinetik und entsprechend der Desinfektionseffekt
    - Ausnahmen: Jodophore, Ozon in Abhängigkeit der Applikation
- pH-Wert
    - verschiedene Wirkungsoptima
- Einwirkzeit der Desinfektionsmedien
    - (Einwirkzeit = Vordiffusions-/Dispergierzeit + Kontaktzeit mit antimikrobieller Wirkung (Problem: evtl. Verdunsten, z. B.: Alkohole))
    - →Vordiffusions-/Dispergierzeit („Lag-Phase“) in der Praxis nicht nachvollziehbar, deshalb gilt die <u>Kontaktzeit</u> ab Desinfektionsmittelzugabe)
    - Oft auch als „Durchdringungsvermögen der Desinfektionsmedien“ bezeichnet

- Durchdringbarkeit des Desinfektionsgutes und Einfluss von Umgebungsbedingungen (z.B. Einschluss durch Schmutz bzw. Inhaltsstoffe, Feuchte, usw.)
- Einfluss des Apparatebaus / zu desinfizierenden Objekts
    - Totzonen und Strömungsschatten, Selbstentleerung, hygienegerechte Gestaltung der Dichtungen, Oberflächenbeschaffenheit → je glatter desto besser zu reinigen (Kulozik, et al., 2010)
    - jedoch werden auch Ra-Werte von 0,2 bis 0,8 µm als Rauigkeits-Optimum proklamiert; der Grund dafür ist der Entfall grenzlaminarer Strömungen durch eine gewisse „Restrauigkeit“ (Wolf, 2009)

Unter Verwendung bisheriger Desinfektionsmittel und –verfahren ist es nicht möglich, ein „flächendeckendes“, d. h. produkt-, milieu- und keimunspezifisches Mittel zu finden. Zumeist werden eigens für die erforderliche Applikation entwickelte Lösungen eingesetzt, die dann jedoch nicht ohne weiteres auf andere Fälle übertragen werden können (Dittrich, 1993). Als einige der wenigen Richtlinien, die allgemein für Desinfektionsmittel gelten, sind folgende europäische Normen zu nennen (s. Tabelle 1): (Goroncy-Bermes, 2010)

Tabelle 1: Ausgewählte europäische Normen für Desinfektionsmittel (Goroncy-Bermes, 2010)

Europäische Norm	Testorganismen	Geforderte Reduktion
EN 1040 bakterizide Wirksamkeit	Staphylococcus aureus Pseudomonas aeruginosa	5,0 log-Stufen
EN 1275 fungizide Wirksamkeit	Candida albicans Aspergillus niger	4,0 log-Stufen
EN 14347 sporozide Wirksamkeit	Bacillus subtilis Bacillus cereus	4,0 log-Stufen

Diese Normen sind Grundlage für die meisten Desinfektionsversuche auf Laborebene, die in dieser Arbeit dargestellt sind. Jedoch spielen neben der Wirksamkeit und Effizienz von Desinfektionsmitteln noch andere Faktoren eine entscheidende Rolle. Unter Anderem sind dies die Lagereigenschaften des jeweiligen Desinfektands, die Neigung zur Produktschädigung, die entstehenden Kosten pro Charge bzw. pro Jahr, die Materialverträglichkeit und – was immer mehr in den Vordergrund gestellt wird – die Beeinträchtigung von Mensch und Natur.

<u>Anwendung chemischer Desinfektionsmittel</u>

Unter Chemischer Desinfektion versteht man die Abtötung oder Inaktivierung von Mikroorganismen durch chemische Desinfektionsmittel, um damit den Gegenstand, auf oder in dem sie sich befinden, in einen Zustand zu versetzen, dass er nicht mehr infizieren kann bzw. vor Verderbnis geschützt wird. (Bodenschatz, 2006)

Der eigentliche Wirkmechanismus von Desinfektionsmitteln sich lässt kaum oder nur unzureichend beschreiben bzw. pauschalisieren. Möglich sind die komplette Zelllyse oder die Proteindenaturierung von in Zellwand und Zytoplasma lokalisierten Molekülen. Die Wirkung

chemischer Desinfektionsmittel lässt sich am besten durch folgenden, allgemein gültigen Ablauf verallgemeinern:

I) Anhaftung der Desinfektionsmittel-Moleküle an die äußere Zellwand = Adsorption

II) Einwanderung ins Zellinnere = Penetration

III) irreversible Schädigung lebenswichtiger Funktionen oder Bestandteile der Zelle = Noxe (Schreiner, 2008)

Rein chemische Desinfektion ist nur bei sauberen – oder nach Reinigung der – Oberflächen möglich. Entscheidender Prüfparameter hierfür ist der CSB-Gehalt des Rinswassers. Reinigung und Desinfektion wirken optimalerweise zusammen als rasche, lückenlose und unspezifische Abtötung von Krankheitserregern und Schadkeimen. (Bodenschatz, 2006) Ebenso sollen dabei Keime in der Ruhephase, Sporen und Viren effizient abgetötet werden. Der Vorteil der chemischen Desinfektion liegt darin, dass sie, abhängig von der Applikation, kostengünstig, schnell realisierbar und teilweise sogar ohne die Installation zusätzlicher, wenn auch modularer, Anlagenkomponenten anwendbar ist.

An ein chemisches Desinfektionsmittel werden folgende Anforderungen (•) gestellt, die die zusätzlich erwähnten möglichen Nachteile (o) ausklammern sollen:

- hohe, rasch einsetzende mikrobizide Wirkung, großes und langanhaltendes Wirkungsspektrum
    - Wirkungslücken (bakterielle Sporen, hochresistente Viren) und mögliche Kontamination der Umgebung
    - Rekontaminationsgefahr, z. B. beim Abspülen der Mittel
- stabil gegen physikalische, chemische und biologische Einflüsse
    - Wirkungsabhängigkeit von Konzentration, Temperatur und pH-Wert
    - Wirkungsverlust und/oder Zersetzbarkeit durch Konzentrationsänderungen oder Eiweißfehler
    - eingeschränkte Durchdringung organischen Materials
    - Wirkungsmindernde Interaktionen mit Wasserbestandteilen
- hinreichende CIP- und Penetrationsfähigkeit, vollautomatische Dosierbarkeit
    - Hohe Viskosität und / oder Oberflächenspannung des Mediums
- Schaumerhaltung (z. B. bei Bier)
    - Drainage- und Koaleszenzneigung bei Rückständen im Produkt
- nicht toxisch, sensibilisierend, mutagen, karzinogen, teratogen, geruchsintensiv
    - bei unsachgemäßer Anwendung Gesundheitsgefährdung des Personals
    - Verbleib von Restchemikalien im Produkt
- gut löslich, mit verschiedenen Materialien verträglich, farblos, gut benetzend
    - Materialkorrosion mit Qualitätseinbußen
- wirtschaftlich
    - Erhöhung der Abfall-/Abwasserkosten
- Allgemein gute Umweltverträglichkeit (Bodenschatz, 2006) (Kramer, et al., 2008)
    - Persistenz der Chemikalie

Es ist praktisch unmöglich, alle oben stehenden Forderungen gänzlich zu erfüllen. Teilweise existieren sogar intrinsische Widersprüche, wie z. B. bei der langhaltenden Wirkung contra Persistenz oder Verbleib der Chemikalie im Produkt. Die Auswahl eines Desinfektionsmittels ist also immer an einen Anforderungskatalog gebunden, der wiederum exakt der Desinfektionsaufgabe angepasst werden muss. Da es z. Zt. kein „Allheilmittel" gibt, muss immer ein Kompromiss aus beispielweise Abtötungswirkung und Umweltverträglichkeit gefunden. (Südzucker AG, 1998)

Auf Anwenderseite werden teilweise auch Wirkstoffkombinationen eingesetzt, um vorhandene Vor- und Nachteile einzelner Desinfektionsmittel zu kombinieren und so auf eine verbesserte Wirkungsintensität und -qualität sowie (Material-, Umwelt-)Verträglichkeit zu erhalten. (Bodenschatz, 2006) Auch Eigenschaften wie die sog. Tiefenwirkung, die Oberflächenaktivität des jeweiligen Mittels, die chemische Stabilität, die Nachhaltigkeit der Wirkung und die Verzögerung einer möglichen Resistenzentwicklung können hierdurch verbessert werden.

In einem weiteren Kapitel (s. 2.3) wird genauer auf die einzelnen Desinfektionsmittel eingegangen, vorweg werden jedoch in Tabelle 2 einige Vertreter nach ihrer chemischen Orientierung geordnet.

Tabelle 2: Einteilung der Desinfektionsmittel nach ihrer chemischen Reaktion (Südzucker AG, 1998)

Chemische Orientierung	Beispielhafte Vertreter
Alkalisch	Aktivchlor
Neutral	Formaldehyd, QAV, Wasserstoffperoxid
Sauer	Peressigsäure, Iodophore, Halogencarbonsäuren

Physikalische Desinfektionsverfahren

Ebenfalls wird in 2.3 auf die physikalischen Desinfektionsverfahren eingegangen. In dieser sehr inhomogenen Verfahrensgruppe finden sich die thermische Desinfektion oder Sterilisation, die UV-Behandlung und die Filtration wieder. Da es außer der Rückführbarkeit auf physikalische Grundprozesse keine Gemeinsamkeiten gibt, werden die einzelnen Verfahren in der jeweilig zugeordneten Tabelle behandelt.

Weitere Begriffsdefinitionen

Im Folgenden werden zur leichteren Verständlichkeit wichtige Kennzahlen der Keimreduktion definiert. Diese sind im Verlauf der Arbeit essentiell wichtig, wenn es um das Verständnis unterschiedlicher Einflüsse auf die Desinfektion geht.

Dezimaler Reduktionswert

Unabhängig davon, ob eine Keimreduktion durch chemische oder physikalische Prozesse erfolgt, stellt diese einen zeitabhängigen Prozess dar. Theoretisch folgt sie den Gesetzmäßigkeiten einer Reaktion erster Ordnung, was einen logarithmischen Verlauf bedeutet. Die Wirkung von Desinfektionsmitteln über gleiche Zeitperioden bedeutet somit immer dieselbe prozentuale Keimzahlminderung (Evers, et al., 2008). Die benötigte Dauer eines Desinfektionsschrittes ist damit immer abhängig von den Parametern Anfangskeimzahl und nach Behandlung erwünschte Keimzahl.

Der D-Wert ist als die Zeit (in Minuten) definiert, die erforderlich ist, um die Ausgangskeimzahl eines bestimmten Mikroorganismus bei festgelegten Bedingungen (z. B. Temperatur) um eine Zehnerpotenz zu verringern (Bast, 2001). Bei thermischen Verfahren ist die Erhitzungstemperatur mit-anzugeben, sie wird dem „D“ in der Regel als Index hinzugefügt. Zum Beispiel entspricht D_{133} der dezimalen Reduktionszeit bei 133 °C. (Belitz, et al., 2008)

Trägt man die Absterbekurve eines Mikroorganismus in ein halblogarithmisches Diagramm ein, so erhält man im Optimalfall eine durchgehende Gerade; die Ausnahme bilden zumeist Sporen oder Keimagglomerate. Der D-Wert entspricht hierbei mathematisch gesehen der Steigung der Absterbekurve/-gerade. Der D-Wert ist immer abhängig von der Keimart, dem angewandten Desinfektionsmittel oder -verfahren, dessen Konzentration und vor allem der applizierten Temperatur. (Evers, et al., 2008)

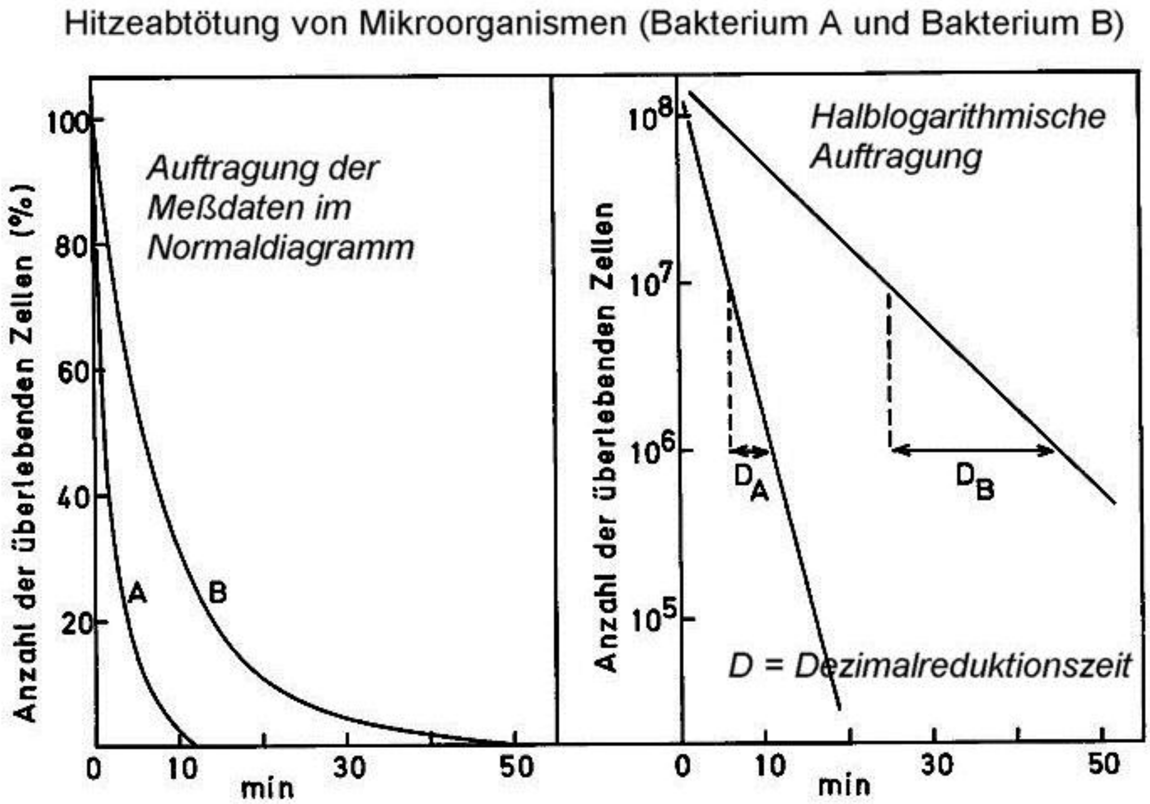


Abbildung 2: Grafische Bestimmung des D-Wertes (Fuchs, 2006)

Die Verwendung des D-Wertes als Vergleichsgröße verschiedenster Mikroorganismen ist gerade deswegen von Vorteil, da er von der absoluten Keimzahl unabhängig ist. Gerade bei den thermischen Verfahren stellt er ein hervorragendes Maß für die Hitzeresistenz einzelner Spezies dar. Aufgrund der Ähnlichkeit der Desinfektion mittels chemischen Agenzien und Strahlung, kann das Konzept des D-Wertes auch auf diese Verfahren übertragen werden.

Der D-Wert steht in engem Zusammenhang mit dem sog. MLK, auf den in 3.3.8 näher eingegangen wird.

Einfluss der Temperatur (z-Wert)

Neben der Zeit ist vor allem bei der Verwendung von thermischen Verfahren der Parameter Temperatur für den Abtötungsprozess von großer Relevanz. Außer bei Ozon und wenigen anderen Ausnahmen lässt sich aussagen, dass eine höhere Temperatur durch die beschleunigte Reaktionskinetik auch die Desinfektionsleistung steigert. Der z-Wert ist definiert als die Temperaturdifferenz (in Kelvin), die notwendig ist, um eine Änderung der dezimalen Reduktionszeit um eine Zehnerpotenz zu bewirken. (Wallhäußer, 1995) Der z-Wert entspricht, wiederum mathematisch formuliert, der Steigung der Thermal-Death-Time-(TDT-) Kurve. (Evers, et al., 2008) (Kramer, et al., 2008)

2.2 Verfahrenstechnik der Desinfektion

Die Desinfektion von Oberflächen geht zum größten Teil mit der vorherigen Reinigung einher, was in der Regel insgesamt als CIP-Reinigung ausgeführt wird. (Kulozik, et al., 2010) Diese umfasst die Reinigung und Desinfektion von produktberührten Flächen von Verpackungen, Maschinen und Anlagen oder Lager- und Transportvorrichtungen, wobei gemäß Definition keine wesentliche Demontage vor der eigentlichen Reinigung und Desinfektion der produktberührenden Oberflächen erfolgen muss. Hauptsächlich wurde sie für die Nahrungsmittel- und Molkereiprodukteindustrie entwickelt, findet mittlerweile aber auch z. B. in der Pharmaindustrie Anwendung. Durch die Verringerung des Reinigungsaufwandes werden Personalkosten gesenkt; gleichzeitig trägt die CIP-Reinigung zu einer Erhöhung der Betriebssicherheit bei. (Schmidt, 1989)

In Betrieben, in denen sich die CIP-Reinigung durchgesetzt hat, sind die Produktionsanlagen oder Behälter so konzipiert, dass sie entweder in einen umfassenden CIP-Kreislauf eingebunden sind oder diesen selbst inkludieren. Das bedeutet, dass ein gesamter Bereich (mit Ausnahme einiger Rohrbögen, Verbindungsstücke oder Schläuche, die manuell gereinigt werden müssen) direkt von der CIP-Anlage angesteuert werden kann, gereinigt, desinfiziert und bei Bedarf über eine Rücklaufleitung ausgespült wird. (Kunze, 1998) In der Brauerei erweist es sich hierbei als sinnvoll, Sudhaus und Würzeweg, Unfiltratbereich und Filtratbereich mittels eigener CIP-Anlagen zu versorgen; der Verrohrungs- und Isolierungsaufwand wäre andernfalls meist deutlich zu hoch.

Die Reinigung von Gefäßen wie z. B. Tanks erfolgt in der Regel durch Überschwallung, wobei von der Reinigungsarmatur (Sprühkugel, Schwallreiniger oder Zielstrahlreiniger) die entsprechende Flüssigkeit an die Innenwand gesprüht wird. Dieser Vorgang muss so ausgelegt sein, dass der herablaufende Flüssigkeitsfilm über die gesamte Länge geschlossen ist und die komplette Oberfläche genügend gereinigt werden kann. Dazu werden etwa 30 hl Reinigungsflüssigkeit je 1 h und je 1 m Tankumfang umgepumpt. (Kunze, 1998) Zudem werden pro Quadratmeter Tankinnenoberfläche, je nach Rauigkeit, zwischen 0,8 und 1,2 l Benetzungsflüssigkeit angenommen. (Günsel, et al., 1998)

Die zwei Verfahrensvarianten, die bei einer CIP-Reinigung und –desinfektion zur Verfügung stehen, sind die verlorene Reinigung, also der einmalige Gebrauch einer für die Anwendung frisch angesetzten Reinigungslösung und die gestapelte Reinigung, die Mehrfach- und Wiederverwendung der in Stapelbehältern gelagerten Lösungen, wobei immer mit frischem Medium wie Säure oder Lauge bis zu einer gewissen Leitfähigkeit und/oder Wirksamkeit

„aufgeschärft“ wird, d. h., dass Wirkungsverluste durch Schmutzeintrag oder Verdünnungseffekte mittels z. T. automatischer Nachspeisung kompensiert werden.

Im weiteren Verlauf wird nur die gestapelte Reinigung betrachtet, da zur Reinigung von Gärtanks annähernd ausschließlich dieses Prinzip angewendet wird. Um die Oberflächen zu erreichen und reinigen zu können, wird das Wasser mit einer geeigneten Reinigungsarmatur versprüht. Die in dieser Arbeit verwendeten Armaturen werden im Laufe dieses Kapitels noch vorgestellt. (Wildbrett, 1996)

Eine vollwertige CIP-Anlage besteht aus verschiedenen Stapelbehältern, wie für Frischwasser, für Stapelwasser, für saure Lösung, für Laugen- und für Desinfektionslösung, einer Umwälzpumpe und einer Aufheizstation. Zudem sorgen Messgeräte wie pH-Fühler, Leitfähigkeitssensoren, Durchflussmesser und Temperaturfühler für eine exakte Dosage und einen einwandfreien Ablauf. (Kunze, 1998) Weitere und vor allem detailliertere (GMP-) Richtlinien für den Aufbau von CIP-Anlagen sind in 2.6 erläutert. Für gewöhnlich wird nach folgendem Muster gereinigt und desinfiziert, die Aufgaben der Einzelschritte sind immer ähnlich zu den in Tabelle 3 aufgeführten:

Tabelle 3: Verfahrensschritte und deren Aufgaben bei der CIP-Reinigung (Günsel, et al., 1998)

Verfahrensschritt	Aufgabe
Ausblasen mit Sterilluft	Ausblasen von Gärungskohlendioxid mittels Sterilluft, Schonung der Stapellauge durch Aciditätsverminderung
Vorspülen mit (Stapel-)Wasser	Austrag von Produktresten und leicht (wasser-)löslichen Verschmutzungen
Alkalische Reinigung	Anlösen / Abreinigung von organischen Verschmutzungen mit alkalischen Medien und evtl. Additiven, um Schmutzteilchen in Schwebe zu halten
Zwischenspülung(en mit Wasser)	Austrag der Reinigungslösung
Saure Reinigung	Anlösen / Abreinigung von anorganischen Verschmutzungen (Kalk und Laugestein) und Passivierung mittels meist anorganischer Säuren
Zwischen-/Nachspülung(en mit Wasser)	Austrag der Reinigungslösung und Wiederherstellung von Braubedingungen (pH und Leitfähigkeit)
Desinfektion	Abtötung von Mikroorganismen durch geeignete Desinfektionsmittel oder -verfahren
Nachspülung(en mit Wasser)	Ausschieben des Desinfektionsmittels, keimarmes Wasser in Trinkwasserqualität erforderlich

Im Brauwesen, im Speziellen im Bereich der Behälterreinigung und –desinfektion, resultieren die in Tabelle 4 dargestellten Einzelprozessschritte:

Tabelle 4: Schrittabfolge der Tankdesinfektion in Brauereien (Kunze, 1998)

Schritt-Nr.	Beschreibung	Dauer (ca.)
1	Ausblasen	30 min
2	Vorspülen mit Stapelwasser	5 min
3	Ausschub / Ablaufen Stapelwasser	3 min
4	Alkalische Reinigung 1-2%iger Lauge bei ca. 70°C	60 min
5	Ausschub Lauge	3 min
6	Zwischenspülung(en)	5 min
7	Ausschub Wasser	3 min
8	Saure Reinigung mit 1-2%iger Säure	20 min
9	Ausschub Säure	3 min
10	Desinfektion	30 min
11	Ausschub Desinfektion	3 min
12	Nachspülung(en) mit Frischwasser	5 min
13	Ablaufen des Wassers	7 min
14	Aufschärfung der Stapelmedien	5 min

Die Gesamtdauer eines solchen Zyklus´ beläuft sich auf ca. 180 min, wobei die Kontaktzeit der Oberflächen mit den Medien Wasser, Reinigungs- und Desinfektionsmittel mit nur ca. 130 Minuten deutlich geringer ist. (Schmidt, 1989) (Schmidt, 1989) (KHS TILL, 2007)

Generell müssen alle CIP-Schritte auf die jeweils speziellen Anforderungen der Reinigung und Desinfektion abgestimmt sein, was zum größten Teil an der Diversität der hergestellten Produkte und der Herstellungsanlagen liegt. Einen erheblichen Einfluss hat zudem die das Produkt begleitende Keimflora. (Kramer, et al., 2008)

Bei einer Desinfektion mit ozonbeladenem Wasser können nun die Punkte 9) bis 13) durch einen Desinfektionsschritt ersetzt werden, was eine deutliche Zeitersparnis bedeuten kann.

Charakteristik im Getränkesektor eingesetzter Reinigungs- und Desinfektionsarmaturen

Die **statische Sprühkugel**, die im Folgenden nur mit „Sprühkugel“ bezeichnet wird, ist die derzeit am häufigsten zur CIP-Reinigung von Behältern eingesetzte Reinigungsarmatur. Hierbei handelt es sich um eine perforierte Kugel, die ca. 30 – 50 cm unterhalb des Tanktops (= oberes Ende des Tanks, Ausführung je nach Tankart als Klöpperboden o. ä.) angebracht ist und über die der gesamte Volumenstrom an Reinigungs- und Desinfektionsmittel eingebracht wird. Es gibt verschiedenste Ausführungen an Perforationen und Beschwallungswinkeln, die exakt auf die jeweilige Reinigungstaktik und –aufgabe abgestimmt werden können. Zudem kann besagte Sprühkugel auch als rotierender Ball ausgeführt sein, was Reinigungs- und Desinfektionsleistung mitunter noch verbessern kann.

In der Regel werden bei der Verwendung einer Sprühkugel große Mengen an Reinigungsfluid und ein vergleichsweise hoher Zeitaufwand benötigt, um den gewünschten Reinigungseffekt zu erzielen. Außerdem ist der hohe Volumenstrom notwendig, um bei der relativ hohen durchströmten Fläche auch eine entsprechende „Wurfweite“ zu erhalten, d. h. dass der wirksame Reinigungsradius auch ausreichend weit ausgedehnt wird. (Meierkordt, 2005) (Wagner, 2010)

Beim **Schwallreiniger** wird das Reinigungsmittel durch asymmetrisch im Kopf angeordnete Schlitze verteilt, wodurch der auf Kugeln gelagerte Reinigungskopf über geschickt angeordnete Prallflächen im Inneren in Rotation versetzt wird, Zwangsanströmung genannt. Das eingebrachte Reinigungsmedium wird durch die Rotation der Schlitze in großen Tropfen auf verhältnismäßig nur kleine Flächen aufgebracht, jedoch wandert die Aufprallfläche über eine weite Fläche der Behälterinnenwand. Durch diese Arbeitsweise ergibt sich eine intensivere Penetration (entspricht der aufgebrachten Menge pro Fläche und Zeit), wodurch sich der Reinigungseffekt verbessern kann. Damit ist (nach Evaluierung des Einzelfalls) eine Einsparung an Reinigungs- und/oder Desinfektionsmittel möglich.

Mit dem Einsatz des Schwallreinigers können im Vergleich zur Sprühkugel größere Wurfweiten erzielt werden. Nachteilig sind jedoch der vergleichsweise hohe Beschaffungspreis und der höhere benötigte Vordruck. Zusätzlich sind die Scherkräfte, die beim Abwurf wirken, eher abträglich auf die Löslichkeit des Ozons im Wasser; partielle Unterdrücke können zu einer vermehrten Ausgasung des Desinfektionsmediums sorgen. (Meierkordt, 2005) (Meierkordt, 2008) In den unten dargestellten Abbildungen wird nochmals augenscheinlich, wie unterschiedlich die Verfahrensweisen der beiden Reinigungsarmaturen in Bezug auf die Fluidik sind.

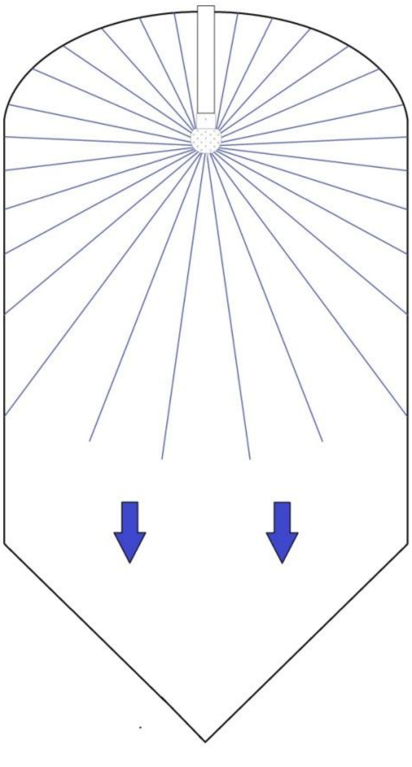
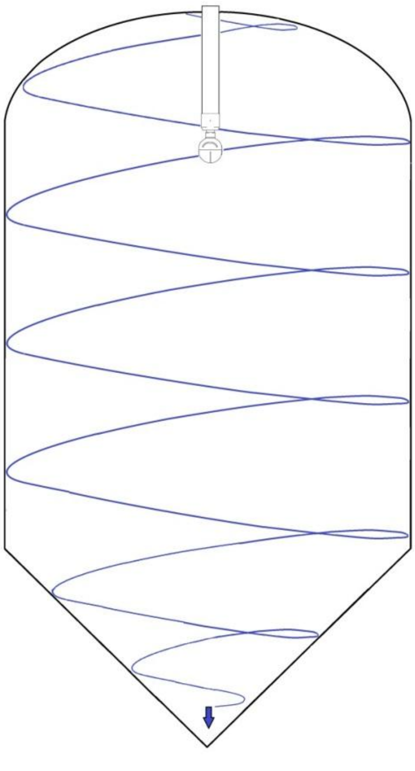



Abbildung 3 und 4: Sprühbild einer statischen 360°-Sprühkugel (links) und eines Schwallreinigers (270° nach oben, rechts)

Eine weitere Variante der Reinigungsarmaturen ist der **Zielstrahlreiniger**, bei dem (ebenfalls durch Zwangsanströmung wie beim Schwallreiniger) eine Rotation des Reinigungskopfes erzwungen wird. Es sind aber auch motorgetriebene Ausführungen erhältlich, deren Antriebe sich außerhalb des Behälters befinden. Das Reinigungsmedium wird in einem gezielten Stoß auf eine vorgegebene Fläche „geschossen“. Durch die Rotation wird so in Summe die gesamte Oberfläche nach einem Programm abgefahren, was die Wirkung der mechanischen Reinigungskomponente an jeder Position im Tank ermöglicht. (Meierkordt, 2005) (Meierkordt, 2008)

Neben dem vergleichsweise hohen Preis der Zielstrahlreiniger und ihrer bisher noch nicht weit fortgeschrittenen Marktdurchdringung wurde von der Verwendung der Armatur in dieser Arbeit aufgrund der hohen Scherkrafteinwirkung, auch auf Anraten mehrerer Hersteller, abgesehen.

2.3 Eignung konventioneller und moderner Desinfektionsmittel zur Oberflächendesinfektion

Im Folgenden wird eine tabellarische Auflistung einiger gängiger Desinfektionsmittel, die zur Desinfektion von Oberflächen in Frage kommen, durchgeführt. Es sind sowohl chemische, als auch physikalische Desinfektionsmittel/-verfahren und deren Kombinationen aufgeführt.

Tabelle 5: Eignung von Chlor, Chlordioxid und elektrochemischer Aktivierung

Desinfektionsmittel bzw. -verfahren / Merkmal	Halogene	Chlordioxid	Elektrochemische Aktivierung
Art des Verfahrens	chemisch	chemisch	chemisch-physikalisch
Hauptvertreter	Chlor(gas)	Chlordioxid	-
Weitere Vertreter	Hypochlorit, Iod, (Brom), (Fluor), Iodophore, Chlorabspalter	keine	-
Generelle Eignung OF-Desi	vorhanden	vorhanden	vorhanden
Wirkmechanismus	Oxidationen über Singulettsauerstoff oder "Aktivchlor"	Oxidation von Enzymen, Proteinen und Strukturpolymeren; Unterbrechung Nährstofftransport	Oxidationen über Singulettsauerstoff oder "Aktivchlor" (s. Hypochlorit)
Hauptanwendungs-gebiete	Trinkwasser-aufbereitung	Trinkwasser-aufbereitung, OF-Desi, Desodorierung	Trinkwasser-aufbereitung, OF-Desi, Produkt
Anwendungs-konzentration	bis 1,2 mg/l freies Chlor laut TVO (Ausnahmefälle: 6 mg/l)	0,4 mg/l laut TVO, meist 0,2 mg/l wegen Chloritgehalt	bis 5 %, in der Regel ca. 0,5 %
Anwendungs-bezogene Besonderheiten	nach Behandlung max. 0,3 mg/l Restgehalt; starke pH-Wertabhängigkeit	Herstellung vor Ort; relativ geringe pH-Wertabhängig-keit	niedrige pH-Werte und hohe Temperaturen förderlich; Herstellung vor Ort
Preis	niedrig	relativ niedrig	relativ niedrig
mögliche Desinfektions-nebenprodukte	Haloforme, Chlorit / Chlorat / Perchlorat, Chlorphenole, Chloramine, Trihalogen-methane	Chlorit / Chlorat / Perchlorat, Trihalogenmethane, je nach Reaktionspartner	Haloforme, Chlorit / Chlorat / Perchlorat, Chlorphenole, Chloramine, Trihalogen-methane
Gefährdungs-potential Mensch und Umwelt	hohe Toxizität (MAK 0,5 ppm); persistent; Transformations- und Reaktionsprodukte	Toxizität (MAK 0,1 ppm); Inaktivierung in höheren Lebewesen	hohe Toxizität (MAK 0,5 ppm); persistent; Transformations- und Reaktionsprodukte
Gefährdungs-potential Produkt	Geschmacks-beeinträchtigungen	geringe Geschmacks-beeinträchtigungen	Geschmacks-beeinträchtigungen
Lagerbeständigkeit	gut	gering, vor-Ort-Herstellung	gut, vor-Ort-Herstellung
Wirkungsspektrum	breit	sehr breit, kaum Lücken	breit
sonstige Nachteile	hoher Eiweißfehler; Wirkungslücke Hefen, Mycobakterien und Schimmelpilze; Erhöhung Korrosivität	Erhöhung Korrosivität bei Wässern ≤ 3 °dH und bei Kondensation; Explosivität	hoher Eiweißfehler; Wirkungslücke Hefen, Mycobakterien und Schimmelpilze; Erhöhung Korrosivität
Besonderheiten des Verfahrens	mittels UV-Bestrahlung radikalische Reaktionen möglich	Biofilmabbau; keine MO-Resistenzen möglich	Vor-Ort-Variante Chlorgas- bzw. Hypochloriteinsatz

Tabelle 6: Eignung von Halogencarbonsäuren, Peroxidverbindungen und oberflächenaktiven Tensiden

Desinfektionsmittel bzw. -verfahren / Merkmal	Halogencarbonsäuren	Peroxidverbindungen	Oberflächenaktive Tenside
Art des Verfahrens	chemisch	chemisch	chemisch-physikalisch
Hauptvertreter	Monobromessigsäure	Peressigsäure, Wasserstoffperoxid	kationische und amphotere Tenside
Weitere Vertreter	diverse, in der Regel Exoten	Kaliumpermanganat	anionische Tenside
Generelle Eignung OF-Desi	vorhanden	vorhanden	vorhanden
Wirkmechanismus	oxidativ, Anion sehr stabil und elektronegativ	Oxidationen über Singulettsauerstoff (Enzyme und Strukturpolymere)	Adhäsion an MO-Oberfläche, Änderung der Permeabilität, Zellwandtransport-schäden
Hauptanwendungs-gebiete	OF-Desi	OF-Desi, Trinkwasser-aufbereitung, Enteisen-, -mangan-, -arsenung, Abwasseraufbereitung	OF-Desi, Hand- und Produktdesinfektion
Anwendungs-konzentration	bis 1 g/l	bis 2 %, teilweise auch deutlich höher (H_2O_2)	bis 5 %, in der Regel ca. 0,1 - 0,3 %
Anwendungs-bezogene Besonderheiten	stark saure Reaktion, Kombinationsschritt Saure Reinigung / Desinfektion möglich	temperatur- und pH-Wertabhängige Wirkung	starke Temperatur- und pH-Wertabhängigkeit, lange Einwirkzeiten
Preis	relativ niedrig	mittel	mittel
mögliche Desinfektions-nebenprodukte	halogenierte Tranformations- und Reaktionsprodukte, Bromid / Bromat	Essigsäure, Braunstein	entfallen
Gefährdungs-potential Mensch und Umwelt	Haut- und Schleimhautreizungen; persistente Transformations- und Reaktionsprodukte	Augen-, Haut- und Schleimhautreizungen; stark ätzend	gute Hautverträglichkeit; geringe Toxizität
Gefährdungs-potential Produkt	kaum Geschmacks-beeinträchtigungen, Rückstände	Geschmacksbeeinträch-tigungen, Farbverluste	geringe Geschmacks-beeinträchtigungen
Lagerbeständigkeit	gut	relativ niedrig	gut
Wirkungsspektrum	sehr breit	breit	breit
sonstige Nachteile	Wirkungslücke gegen Sporenbildner; bedingt korrosiv	sporozid erst bei hohen Temperaturen und Konzentrationen; bedingt korrosiv; Explosivität	teilweise Schaum-bildung, Rückstände, Eiweiß- und Kältefehler, Wirkungslücke Sporen / Schimmelpilze
Besonderheiten des Verfahrens	aufgrund Zuverlässigkeit "Notlösung" in Brauereien	Kombinationsprozesse mit UV-Licht möglich, Aerosolbehandlungen effektiv	teilweise mit Alkoholen kombinierbar

Tabelle 7: Eignung von Alkoholen, Aldehyden und Phenolen

Desinfektionsmittel bzw. -verfahren / Merkmal	Alkohole	Aldehyde	Phenol und Phenolderivate
Art des Verfahrens	chemisch-physikalisch	chemisch-physikalisch	chemisch-physikalisch
Hauptvertreter	Ethanol	Formaldehyd	Phenol
Weitere Vertreter	Propanol, Isopropanol	Glutardialdehyd, Glyoxal	Ortho-Phenylphenol, Hexachlorophen, Thymol
Generelle Eignung OF-Desi	vorhanden	vorhanden	vorhanden
Wirkmechanismus	Denaturierung von Proteinen	Denaturierung von Proteinen, Dehydratation	Protoplasmagift, Adsorption und irreversible Reaktion
Hauptanwendungs-gebiete	OF-Desi, Handdesinfektion, Laborbereich	OF-Desi	OF-Desi, Hautdesinfektion
Anwendungs-konzentration	ab 18 %, Optimum 70 - 80 %, ab 90 % unwirksam	0,5 - 5 %	0,1 - 5 %
Anwendungs-bezogene Besonderheiten	Übergang in die Gasphase (offene Systeme), schnelle und rückstandslose Trocknung, kaum pH-Wertabhängigkeit	kaum pH-Wertabhängigkeit	kaum vorhandener Eiweißfehler
Preis	hoch	mittel	mittel
mögliche Desinfektions-nebenprodukte	entfallen	entfallen	entfallen
Gefährdungs-potential Mensch und Umwelt	Toxizität, entfettende Wirkung	Schleimhautreizungen, Kontaktallergien, Kanzerogenität, vollständig biologisch abbaubar	Toxizität, Verätzungsgefahr, Ökotoxizität
Gefährdungs-potential Produkt	Rückstände in wässrigen Systemen	Geschmacksbeein-trächtigungen, Rückstände	Geschmacksbeein-trächtigungen, Rückstände
Lagerbeständigkeit	gut	sehr gut	gut
Wirkungsspektrum	breit	sehr breit, kaum Lücken	breit
sonstige Nachteile	Entzündlichkeit, Wirkungslücke Viren und Sporen, hoher Eiweißfehler, keine Depotwirkung	Entzündlichkeit, geringe Korrosivität, langsame Wirkung, Eiweißfehler, Geruch, ungenügende Eindringtiefe (hohe Oberflächenspannung)	Geruch, Wirkungslücke Sporen
Besonderheiten des Verfahrens	rapide Entkeimungswirkung, "punktuelle" Entkeimung	anhaltende Wirkung	schnelle und anhaltende Wirkung

Tabelle 8: Eignung von UV-Bestrahlung, thermischer Desinfektion und Filtration

Desinfektionsmittel bzw. -verfahren / Merkmal	UV-Licht	Thermische Desinfektion	Filtration
Art des Verfahrens	physikalisch	physikalisch	mechanisch-physikalisch
Hauptvertreter	UV-C	Dampf	Membranfilter
Weitere Vertreter	Vakuum-UV, UV-A, UV-B	Heißwasser, Abflammen	Tiefenfilter
Generelle Eignung OF-Desi	bedingt vorhanden (Hygenic Design)	vorhanden	nicht vorhanden
Wirkmechanismus	photochemische Reaktion mit Nuklein-säuren, DNA-Zersetzung, Unterbindung der Vermehrungsfähigkeit	Irreversible Denaturierung von Zellwandproteinen	Größenauschluss, Adhäsion
Hauptanwendungs-gebiete	Trink-, Reinst-, Abwasser-aufbereitung,	OF-Desi, Produkt (Pasteurisation, KZE)	Trinkwasser-aufbereitung, Produktfiltration
Anwendungs-konzentration	Dosis für 4 log-Stufen 400 J/m²	> 85 °C, MO-abhängig	entfällt
Anwendungs-bezogene Besonderheiten	Beachtung Transmission (SAK, Trübung, Färbung etc.), Hydraulik, keine Chemikalie	Hygenic Design (Temperaturverteilung), keine Chemikalie	"passiver" Vorgang
Preis	hoch	hoch	mittel
mögliche Desinfektions-nebenprodukte	Trihalogenmethane, Nitrit, organische Säuren	entfallen	entfallen
Gefährdungs-potential Mensch und Umwelt	Energieintensive Strahlung bei Systemöffnung, Quecksilberstrahler	Verbrennungs- / Verbrühungsgefahr	entfällt
Gefährdungs-potential Produkt	Geschmacksbeein-trächtigung, Farbverlust	Geschmacksbeein-trächtigung, Farbänderungen, Geruch	entfällt bei korrekter Wahl der Maschenweite
Lagerbeständigkeit	entfällt	entfällt	entfällt
Wirkungsspektrum	breit	sehr breit, keine Lücke	sehr breit, keine Lücke
sonstige Nachteile	keine Depotwirkung, Erhöhung Bioverfüg-barkeit möglich, Kumulationen / Agglomerate, Alterung der Lampen, Photoprotektion	Material- und Anlagenverträglichkeit, keine Depotwirkung, Abkühlphase vor weiterer Nutzung, Kalkablagerungen, Isolierung notwendig	keine Depotwirkung, Verblocken der Filter (Wechsel oder Rückspülung), Crossflow teuer und kein "Allheilmittel"
Besonderheiten des Verfahrens	ermöglicht Kombinationsprozesse (AOP´s), Ozonauf- (ca. 185 nm) und -abbau (< 310 nm) möglich	Vor-Ort-Herstellung, Heißwasser auch zur Steigerung Kinetik (konventionelle che-mische Desinfektion)	Filterhilfsstoffeinsatz möglich (Partikel-vergröberung), Filterkaskaden möglich

Die Informationen zur Erstellung obiger Tabellen stammen gänzlich aus folgenden Quellen:

(Kulozik, et al., 2010) (Laffer, 2010) (Schreiner, 2008) (Lenntech AG, 2010) (Bodenschatz, 2006) (Chemgapadia, 2009) (Bodenschatz, 2006) (Rychen, 2003) (Mutschmann, et al., 2007) (Behmel, 2010) (Aqua-Ville GmbH, 2010) (Iotronic GmbH, 2010) (Zehetgruber, 2009) (Bodenschatz, 2006) (Greving, et al., 2006) (Siemens Water Technologies, 2011) (Dinter, 2009) (Grund, 2008) (Saefkow, 2010) (Rheinbaben, 2009) (Evers, et al., 2009) (Saefkow, 2005) (Fischer, 2010) (Speckle, 2001) (Reiser, 2008) (Eigener, 2008) (Lindemann, 1989) (Glas, 2006) (Trinkwasserverordnung 2001, 2009) (Behmel, 2010) (d´Ans, et al., 1912) (Mutschmann, et al., 2007) (Braunwarth, et al., 2008) (Roeske, 2007) (Hazen, et al., 1992) (US EPA, 2011) (CRC, 1990) (Yahya, et al., 1990) (Singer, et al., 1980) (Bodenschatz, 2006) (Schulze-Bremer GmbH, 2010) (Bodenschatz, 2006) (Bendlin, et al., 2004) (Bendlin, et al., 2004) (Roeske, 2007) (Bendlin, et al., 2004) (Mutschmann, et al., 2007) (Mutschmann, et al., 2007) (Falkner, 2009) (Roeske, 2007) (Türk, 2009) (Karsten, 2009) (Lecher, et al., 2001) (Ayala, 2009) (Wedeco AG, 2009) (Kunze, 2007) (Heyse, 2008) (Wallhäußer, 1995) (Wildbrett, 1996) (Tamm, 2002) (Aqua Fontana, 2009) (Thalmann, 2001) (Schweizerische Gesellschaft für Lebensmittelhygiene SGLH, 1988) (Winkelmann, 2005) (Abberger, 2005) (Kramer, et al., 2008) (Grund, 2007)

Abgesehen von der Filtration und der UV-Behandlung sind sämtliche oben erwähnten Desinfektionsmittel und –verfahren grundsätzlich zur Desinfektion von Oberflächen einsetzbar. Dennoch gibt es kein Desinfektionsmittel, das gleichzeitig über ein lückenloses Wirkungsspektrum und eine gute Umweltverträglichkeit verfügt. Zudem hat jede Methode weitere Nachteile wie z. B. die Beeinträchtigung der Produktqualität oder die Personalgefährdung. (Südzucker AG, 1998)

2.4 Ozon

2.4.1 Charakterisierung und Desinfektionsnebenprodukte

Als Entdecker des Ozons gilt der Physiker und Chemiker Christian Friedrich Schönbein, der 1839 den bei der Wasserelektrolyse im Anodenraum entstehenden Geruch für identisch hielt mit den bei elektrischen Entladungen beobachteten und ihn einem elementaren gasförmigen Stoff zuschrieb, den er OZON (griechisch ozein = Riechen) nannte. Weitergehend konnte er den unbekannten Stoff auch im Regenwasser nachweisen, das bei Gewittern niederströmte. (Schönbein, 1840) Im Jahre 1845 wurde von De La Rive und Manignac nachgewiesen, dass es sich um eine Modifikation des O_2 handelt und J. L. Soret bestimmte 1863 die Formel O_3, welche er zwei Jahre später durch eine Dichtemessung bestätigte. (Schriever, et al., 1980) Ozon wird seit Mitte des 19. Jahrhunderts zur Trink-, Ab- und Schwimmbadwasserdesinfektion verwendet und etabliert sich seit 2000 immer mehr beim Einsatz in Getränkeherstellungs- und –abfüllungsanlagen. Zudem wird es als Sanitisierungsmittel in Kühlkreisläufen verwendet. (Becker, et al., 2008)

Ozon ist als Vertreter der Peroxid-Verbindungen die allotrope Form von Disauerstoff O_2 und bei Zimmertemperatur ein instabiles, blaues, diamagnetisches Gas, das unterhalb von −192,5 °C zu einem schwarzvioletten Feststoff erstarrt, der zu explosionsartiger Zersetzung zu O_2 neigt. (Schriever, et al., 1980) Gemäß der Molekular-Orbital-Theorie handelt es sich bei O_3 um eine Vierelektronen-Dreizentrenbindung, die drei Sauerstoffatome bilden formal neun sp^2-Hybridorbitale, von denen jedoch fünf mit nicht-bindenden Elektronenpaaren besetzt sind. Durch die Überlappung der verbleibenden vier Elektronenpaare entstehen drei σ-Bindungen, die die gewinkelte Molekülstruktur bedingen. (Leitzke, 2003) Der Grundzustand des Ozons wird als Singulett-Diradikal angegeben, was durch Berechnungen eruiert wurde. Dieser Zustand ist wegen des ausgeprägten Dipolcharakters auch ausschlaggebend für den elektrophilen Charakter des Ozons. (Floriano, et al., 1995)

Die Bindungsverhältnisse des Ozonmoleküls können durch die mesomeren Grenzformeln in Abbildung 5 dargestellt werden:

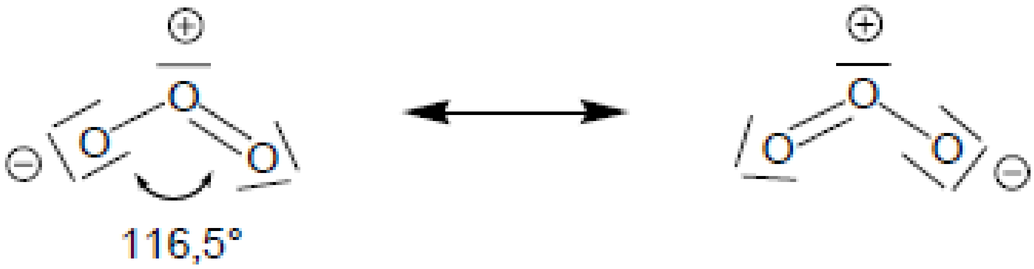


Abbildung 5: Mesomere Grenzstrukturen des Ozonmoleküls (Belke, 2010)

Die Bildungsreaktion des Ozons (Gleichung 3) setzt sich aus den Teilgleichen 2 und 3 zusammen und benötigt in Summe eine äußere Energiezufuhr von 142 kJ pro mol, um die Enthalpiedifferenz H ausgleichen zu können: (Mortimer, 1987)

$0{,}5\,O_2 \longleftrightarrow O$	Δ*H* = + 247 kJ/mol	Gleichung 1
$O + O_2 \longleftrightarrow O_3$	Δ*H* = - 105 kJ/mol	Gleichung 2
$1{,}5\,O_2 \longleftrightarrow O_3$	Δ*H* = + 142 kJ/mol	Gleichung 3

Das gewinkelte Molekül bleibt im Festkörper in der mesomeriestabilisierten Form erhalten, der O-O-Abstand beträgt 128 pm, was genau zwischen der Länge einer Einfachbindung (148 pm) und einer Doppelbindung (121 pm) liegt; der Winkel zwischen den drei Sauerstoffatomen entspricht 116,8°. Im Gegensatz zu Sauerstoff hat Ozon ein schwaches Dipolmoment von μ = 0,53. (Schriever, et al., 1980) Es verfügt über eine relative Molekülmasse von 47,998 und liegt bei Überschreiten des Siedepunktes von -111,7 °C gasförmig mit einer Dichte von 2,144 g/l bei 0°C und 1013 mbar vor. Im Wellenlängenbereich von 220 bis 300 nm weist Ozon eine starke Adsorption auf, diese sogenannte Hartley-Bande hat ein Maximum von 256 nm. (Ardon, 1965) Die Löslichkeitsgrenze in Wasser beträgt etwa 20 mg/l bei 20°C und atmosphärischem Druck; hierbei gibt es jedoch keine einhellige Meinung, die Werte reichen von 3 bis 576 mg/l. (Schriever, et al., 1980) (Schumacher, 2005) (Ullmann, 1981) (Nissen, 1986) (Postlethwait, et al., 1998) Am besten findet die Einbringung unter starker Turbulenz statt, welche durch eine Reynolds-Zahl größer als 10000 charakterisiert ist. Man spricht in diesem Bereich auch von absoluter Turbulenz. (Bendlin, et al., 2004) In Tabelle 9 ist der Bunsen´sche Adsorptionskoeffizient für Ozon angegeben,

mithilfe dessen der Gehalt an in Wasser gelöstem Ozon berechnet werden kann. Weitere Informationen zur Löslichkeit von Gasen sind der Fachliteratur zu entnehmen. (Höll, 2002)

Tabelle 9: Bunsen´scher Absorptionskoeffizient für Ozon nach Gmelin (DVGW Regelwerk 2002)

Wassertemperatur [°C]	**K_b**
0	0,52
10	0,40
20	0,32
30	0,25
40	0,21

Mit einem elektrochemischen Potential von E_0 = +2,07 Volt (pH = 0) ist Ozon neben Fluor das stärkste bekannte Oxidationsmittel. Das Oxidationspotential ist jedoch stark pH-abhängig (E_0= +1,24 Volt bei pH=14). Gasförmiges Ozon kann in Kontakt mit organischen Stoffen zu explosiven Reaktionen führen, da es zwar selbst unbrennbar ist, aber die Verbrennung anderer Substanzen fördert. Aufgrund dieser Reaktivität kann es sowohl zur Entkeimung, als auch zur Entfärbung, Desodorierung oder zum CSB-/AOX-Abbau verwendet werden. (Palitzsch, et al., 2005) (Ostwald, 2009)

Ozon ist ein in geringer Konzentration farbloses Gas (in hohen Konzentrationen ist eine bläuliche Färbung des Gases zu erkennen) mit einem stechenden Geruch, dessen Schwellenwert beim menschlichen Geruchssinn im Allgemeinen bei Konzentrationen zwischen 20 bis 50 µg/l liegt. Der frühere MAK-Wert lag beim ca. 10fachen Wert der Geruchsschwelle, also bei etwa 0,2 mg/m^3 Umgebungsluft. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass Ozon über eine kritische Temperatur von -12,1 °C, einen kritischen Druck von 54,6 ATM und eine Wärmekapazität von 144,7 kJ/mol K verfügt. (Meyer, 1987) (Leitzke, 2003)

Die Beständigkeit des Ozons in der Gasphase nimmt wie bei allen instabilen chemischen Verbindungen mit steigenden Temperatur durch die verstärkte Brown´sche Molekularbewegung, den damit vermehrten Molekülstößen und einer höheren Konzentration, die ebenfalls häufigere Molekülstöße bedingt, ab. Ozon zerfällt bei gemäßigten Temperaturen zum zweiatomaren Sauerstoff. Die Geschwindigkeit hängt wie erwähnt ab von Konzentration, Temperatur und eventuell vorhandenen katalytisch wirkenden Stoffen, in diesem Anwendungsfall den ionischen Wasserinhaltsstoffen und organischen Reaktionspartnern. Bei Raumtemperatur liegt die Halbwertszeit des Ozons, in der Flüssigphase gelöst, bei ca. 20 Minuten, wobei hier die Literaturwerte von 2 bis 40 Minuten reichen. Die stärksten Einflussgrößen auf die Halbwertszeit des Ozons sind pH und Temperatur. Bei 300 °C wird die Gesamtzerfallszeit wegen des thermischen Abbaus einheitlich im Sekundenbereich angesiedelt. Grundsätzlich gilt auch, dass niedrigere pH-Werte einen günstigen Einfluss auf die Halbwertszeit haben. (Behmel, 2010) (Kurzmann, 1993) (Palitzsch, et al., 2005) Auch organische Inhaltsstoffe in der Lösung haben einen Einfluss auf die Halbwertszeit. (Staehlin, et al., 1983)

In Punkto Wasseraufbereitung ist O_3 das stärkste zugelassene Oxidationsmittel in der Anwendung. Laut Trinkwasserverordnung darf eine maximale Ozondosis von 10 mg/l

angewandt werden. Der Grenzwert nach der Aufbereitung (am Verbraucher, am POU) liegt bei 0,05 mg/l. (Trinkwasserverordnung 2001, 2006)

Im Vergleich der Desinfektionswirkung von Ozon gegenüber Chlor, dem Hauptantagonisten im Bereich der Wasseraufbereitung bezüglich Desinfizierung und Sanitisierung zeigt sich, dass eine geringere Konzentration an Ozon ausreichend ist, da es mit bedeutend höherer Geschwindigkeit wirkt als Chlor (bis zu 3000fache Reaktionsgeschwindigkeit). (Fryda, et al., 2004) Dazu kommt außerdem, dass keine zusätzlichen Chemikalien in das aufzubereitende Wasser eingebracht werden müssen, die die Wasserqualität bzw. das Produkt beeinträchtigen könnten. Entscheidendes Merkmal gegenüber anderen Peroxi-Verbindungen ist die absolut unspezifische Wirkung; während die Oxidationswirkung hoch energetischer Sauerstoffverbindungen wie z. B. von Wasserstoffperoxid über das Enzymsystem vor allem aerob metabolisierender Mikroorganismen abgefangen wird, haben die radikalischen Reaktionen des Ozons immer noch Erfolg. Des Weiteren lassen sich über Ozon umweltfreundlich Eisen und Mangan aufoxidieren und die oxidative Elimination/Transformation von nicht oder nur schlecht abbaubaren organischen Spurenstoffen vorantreiben (wie z. B. Medikamentenrückstände in Oberflächengewässern). (Kurzmann, 1993) (Schriever, et al., 1980) (Schumacher, 2005) (Behmel, 2010) Für die Anwendung in der Trinkwasseraufbereitung ist es wichtig, die Exposition, das zeitliche Integral der Ozonkonzentration, als Maßzahl für die Wirksamkeit gegenüber Mikroorganismen zu betrachten. In diesem Zusammenhang existiert die sog. „4er-Regel“, die besagt, dass bei einer Ozonkonzentration von 0,4 mg/l über eine Einwirkzeit von 4 Minuten hinweg 4 log-Stufen der üblichen Wasserkeime abgetötet werden. (Becker, 2011) In der Lebensmittelindustrie werden Obst, Gemüse und Käse z. T. einer Ozonbegasung unterzogen, um die mögliche Lagerzeit zu verlängern und die mikroorganismeninduzierten Gewichtsverluste zu senken. So konnten in Demonstrationen die Käse-Lagerzeit von 4-6 auf 11 Wochen angehoben werden, was direkt auf die 80-90%ige Reduktion der Pilzsporen im Reifungsraum zurückzuführen war. (Kim, et al., 1999)

Die Zerstörung des Ozons kann vielfältige Gründe haben. Zum einen ist hier der natürliche Abbau des Oxidationsmittels aufzuführen, das wegen seiner instabilen Elektronenkonfiguration nach einer gewissen Zeit wieder zum elementaren, zweiatomigen Sauerstoff zerfällt (s. Gleichung 4), woraus auch die Halbwertszeit des Ozons resultiert. Diese Bilanzreaktion geht aus einem Reaktionsmechanismus hervor, der durch das Zusammentreffen von Ozonmolekülen mit Hydroxidionen ausgelöst wird, was eine Kettenreaktion zur Folge hat. Auf diesem Zerfallsweg entstehen diverse Radikale, deren oxidative Wirkung unumstritten ist. Demnach ist es wahrscheinlich nicht möglich, das Oxidationspotential in einem ozonisierten Fluid rein dem Ozon selbst zuzuschreiben. (Schumacher, 2005)

$$2\,O_3 \longrightarrow 3\,O_2 \qquad \text{Gleichung 4}$$

Obige Gleichung geht wie erwähnt aus einem Reaktionsmechanismus hervor, der aus dem Stoß von Ozonmolekülen mit Hydroxylradikalen resultiert (s. Gleichung 5), was die nachfolgend illustrierte Kettenreaktion zur Folge hat.

$$O_3 + OH^- \longrightarrow HO_2^- + O_2 \qquad \text{Gleichung 5}$$

$$O_3 + HO_2^- \longrightarrow OH\bullet + O_2^-\bullet + O_2 \qquad \text{Gleichung 6}$$

$$O_2^- \bullet + H^+ \longleftrightarrow HO_2 \bullet$$ Gleichung 7

$$O_3 + O_2^- \bullet \longrightarrow O_3^- \bullet + O_2$$ Gleichung 8

$$O_3^- \bullet + H^+ \longleftrightarrow HO_3 \bullet$$ Gleichung 9

$$HO_3 \bullet \longrightarrow OH \bullet + O_2$$ Gleichung 10

$$OH \bullet + O_3 \longrightarrow HO_4 \bullet$$ Gleichung 11

$$HO_4 \bullet \longrightarrow O_2 + HO_2 \bullet$$ Gleichung 12

(Schumacher, 2005)

Das entstandene Superoxid-Ion-Radikal $O_2^- \bullet$ und das Hydroxyperoxid-Radikal $HO_2 \bullet$ stehen miteinander im Säure-Base-Gleichgewicht (s. Gleichung 7) und sind der Ausganspunkt für eine Kettenreaktion, die besonders in Reinstwässern entscheidend, aber dennoch in Wässern aller Qualität bedeutend ist (s. Gleichungen 8 - 10). Dabei reagiert zunächst das Superoxid-Ion-Radikal mit Ozon unter Bildung des Ozonid-Radikal-Ions $O_3^- \bullet$, das mit einem Proton zur Bildung eines OH-Radikals führt. Die Gleichungen 11 und 12 zeigen dann auf, wie das Ozon unter wiedermaliger Bildung eines Hydroxyperoxid-Radikals, was den Kreis zu den Gleichungen 6 und 7 schließt, und Sauerstoff abgebaut wird. Es lässt sich an dieser Stelle sehr gut erkennen, dass auf dem Zerfallsweg des Ozons diverse Radikale entstehen, deren oxidative Wirkung unumstritten ist. Demnach ist es wahrscheinlich nicht möglich, das Oxidationspotential in einem ozonisierten Fluid rein dem Ozon selbst zuzuschreiben. (Schumacher, 2005) Organische Verbindungen können z. T. ebenfalls die oben dargestellte Radikalkette initiieren und den Abbau dadurch forcieren. Andererseits besteht, wie in 2.7 beschrieben, auch die Möglichkeit, dass bestimmte organische Radikale keine weitere Aktivierung bewirken und somit die Ausgangsstoffe (Hydrogencarbonat- und Carbonationen) als Radikalfänger wirken. (Staehlin, et al., 1985)

Als weiterer Grund für den wirklichen Abbau von Ozonmolekülen steht noch die Ozonolyse nach Criegee zu Buche, bei der nach dem elektrophilen Angriff zum zirkulären Primärozonid durch Zykloreversion und –addition ein Sekundärozonid entsteht, das wiederum in zwei Carbonyle zerfällt. (Criegee, 1975) Zudem ist es möglich, Ozon durch die Einwirkung von UV-Licht bei verschiedenen Wellenlängen abzubauen. Über 320 nm zerfällt das Ozonmolekül zu einem Sauerstoffmolekül und einem Sauerstoffatom im Grundzustand. Darunter entsteht ein angeregtes Sauerstoffatom, das in Wasser zu zwei Hydroxylradikalen weiterreagiert, was einen sog. AOP (advanced oxidation process) darstellt. Die Entstehung von Hydroxylradikalen beobachtet man auch bei Kombinationsprozessen mit Ultraschall und Wasserstoffperoxid. Mit all diesen Verfahren geht eine deutliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit einher, da das Hydoxylradikal mit einem Oxidationspotential von +2,8 Volt nochmals deutlich effektiver, aber jedoch aufgrund seiner niedrigen Lebensdauer räum- und zeitlich begrenzt wirkt. Weiteres hierzu ist in 2.4.3 aufgelistet. (Horn, 2009)

Grundsätzlich ist der Einsatz von Ozon im Trinkwasser- und Getränkesektor angeblich mit einem hohen Energieaufwand und damit einhergehenden Kosten verbunden und sicherheitsaufwendig. (Meuli, 1993) Zudem reizt das giftige und ätzende Gas die Atemwege und bei der Reaktion mit Wasserinhaltsstoffen kann es unbekannte und möglicherweise giftige Produkte hervorrufen. Außerdem ist Ozon in reinem Zustand äußerst explosiv. Bei

Sauerstoffgemischen mit etwas über 30 Vol.-% Ozon reichen Stöße, plötzliche Temperaturänderungen oder geringe Mengen eines Katalysators um eine Explosion herbeizuführen. Bei Sauerstoffgemischen mit 9 Vol.-% können durch elektrische Funken Explosionen herbeigeführt werden. (Schriever, et al., 1980)

Dem gegenüber steht die absolute Umweltfreundlichkeit, da bei richtiger Anwendung nur Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasser als Reaktionsprodukte entstehen, weswegen die Trinkwasserverordnung die Ozonierung als eines der wenigen Verfahren zur Desinfektion zulässt. (Trinkwasserverordnung 2001, 2006) Wichtig im Umgang mit Ozon ist die bedachte Wahl der Werkstoffe; Ozon führt bei den meisten Kunststoffen durch die Extraktion und Elimination der Weichmacher zu einer Versprödung und lässt z. B. niedrig legierte Stähle korrodieren.

Ozon ist außer seiner Desinfektionswirkung auch geeignet, den TOC in belasteten (Ab-) Wässern zu senken. Rein Stöchiometrisch kann ein Massenanteil Ozon einen Massenanteil TOC vollständig mineralisieren, was zugunsten der Vermeidung einer unbeherrschbaren Bildung von Transformationsprodukten das Ziel von Abwasseraufbereitungen mittels Ozon darstellt. Im Realfall muss man aufgrund massentransportabhängiger Vorgänge (v. a. in wenig verschmutzten Abwässern) eher mit einem Verhältnis von 2 – 3 zu 1 auf Seiten des Ozons rechnen. (Schumacher, 2005) Zusätzlich sollte eine sog. Ozonflotation als Druckbehälter ausgeführt sein, um die Möglichkeit zu haben, aus Aminoverbindungen entstandenen Schaum überlagern zu können und somit eine Drainage zu forcieren.

Um effiziente Abbauvorgänge gewährleisten zu können, sollte gemäß dem Gesetz von Henry eine Ozonkonzentration nahe der Löslichkeitsgrenze von 20 mg/l mal dem herrschenden Absolutdruck angestrebt werden. (Kurzmann, 1993) Eine Betrachtung des Bunsen´schen Adsorptionskoeffizienten für Ozon kann hier wegweisend sein.

Ziel einer Oxidation mittels Ozon ist es, sämtliche Organik (und damit auch den Anteil an potentiellen Schadstoffe) zu mineralisieren, d. h., in Wasser und Kohlendioxid umzuwandeln, um die Entstehung etwaig gefährlicher Metabolite auszuschließen.

Mikrobiologische Wirksamkeit von Ozon

Es gibt diverse bereits publizierte Abtötungsversuche, die unter Anwendung von Ozon durchgeführt oder einen Vergleich von Ozon und anderen Desinfektionsmitteln beschreiben. Tabelle 10 z. B. stellt einen solchen Vergleich zwischen Ozon und Chlor dar. Wie bereits bei der Charakteristik des Ozons beschrieben, verfügt es über eine um Größenordnungen schnellere Kinetik bzw. reagiert bereits bei sehr geringen Dosen mit Mikroorganismenwänden, mit letaler Wirkung. Bei der Anwendung gegenüber vitalen coliformen Keimen konnte eine ca. 3000fach schnellere Abtötung bei gleicher Konzentration festgestellt werden (a)), während bei sporulierten Keimen (b)) sogar trotz 28facher Konzentration immer noch eine 300fach schnellere Kinetik vorliegt (Gesamtfaktor 8400 bei der Exposition). Bei Viren (c)) ist diese Diskrepanz zwar nicht ganz so groß, jedoch bleibt immer noch ein Gesamtfaktor von ca. 500 erhalten bleibt.

Tabelle 10: Vergleich der Desinfektionswirkung von Ozon und Chlor (nach Bringmann und Kessel) (FIGAWA Arbeitskreis Ozon, 1985)

Vergleich der Desinfektionswirkung von Ozon und Chlor (nach Bringmann und Kessel)				
Pos.	**Keimbelastung**	**Desinfektions-mittel**	**Zusatz [mg/l]**	**letale Wirkung [s]**
a)	60000 coliforme/ml	Chlor	0,1	15000
		Ozon	0,1	5
b)	350 Sporen von B. subtilis/ml	Chlor	1,4	9000
		Ozon	0,05	30
c)	PM-Virus, Stämme MV- und LE-Virus-Suspension 1:1000	Chlor	0,25-1,0	Inaktivierung in 180 min
		Ozon	0,05-0,46	Inaktivierung in 2 min

Aus Abbildung 6 (zugehörige Wertetabelle s. Tabelle 11) lässt sich schließen, dass grundsätzlich niedrigere Konzentrationen zu höheren Einwirkzeiten führen. So kann z. B. bereits eine Dosis von 0,2 mg/l ausreichen, um Micrococcus luteus innerhalb von einer Stunde vollständig abzutöten. Die Abbildung soll nochmals verdeutlichen, welche erheblichen Unterschiede in der Wirkung z. T. allein durch den eingesetzten Validierungsorganismus entstehen können.

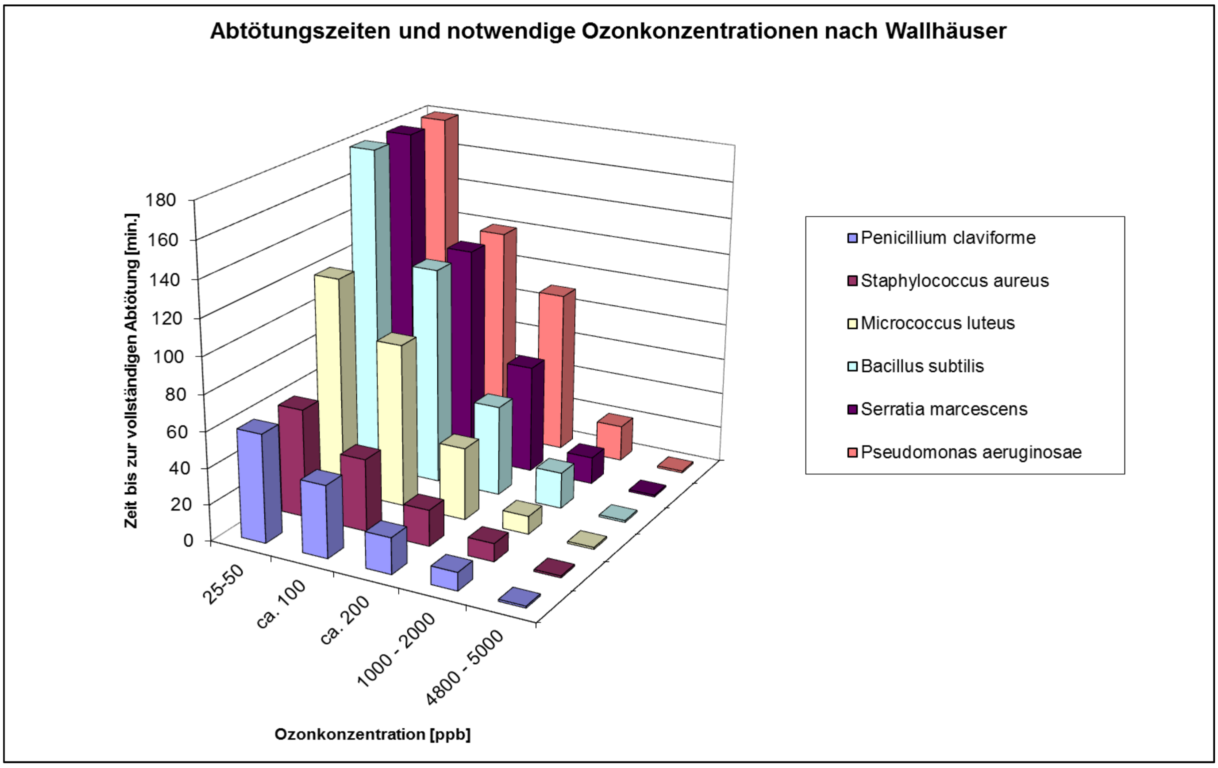


Abbildung 6: Abtötungszeiten und notwendige Ozonkonzentrationen nach (Wallhäußer, 1995)

Tabelle 11: Wertetabelle zu Abbildung 6 (Wallhäußer, 1995)

Mikrobiozide Wirkung von Ozon im Wasser (nach Wallhäußer), Abtötungszeiten in Minuten; Ausgangskeimzahl von 1000/ml; T = 25 °C; „im Dunkeln“ (Wallhäußer, 1995)						
Ozonkonzentration (ppb)	**Penicillium claviforme**	**Staphylococcus aureus**	**Micrococcus luteus**	**Bacillus subtilis**	**Serratia marcescens**	**Pseudomonas aeruginosae**
25-50	**60**	**60**	**120**	**180**	**180**	**180**
ca. 100	**40**	**40**	**90**	**120**	**120**	**120**
ca. 200	**20**	**20**	**40**	**50**	**60**	**90**
1000 - 2000	**10**	**10**	**10**	**20**	**15**	**20**
4800 - 5000	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**

In Tabelle 12 sind nochmals Ozonexpositionen für die Eliminierung von 99 % ausgewählter Keime dargestellt, teils Validierungskeime, teils humanpathogen. Diese Untersuchungen fanden bereits Einzug in das Regelwerk des DVGW. (DVGW Regelwerk 2002)

Tabelle 12: Vergleich der Empfindlichkeit verschiedener Mikroorganismen gegenüber Ozon anhand der Expositionswerte für die Reduktion um 99 % (DVGW Regelwerk 2002)

Mikroorganismus	**O [mg*min/l]**	**pH**	**Temperatur [°C]**
E. coli	**0,02**	**6 - 7**	**5**
Polio 1	**0,1 – 0,2**	**6 - 7**	**5**
Rotavirus	**0,006 – 0,06**	**6 - 7**	**5**
Giardia lamblia	**0,5 – 0,6**	**6 - 7**	**5**

Die oben dargestellten, auch bereits des Öfteren publizierten Ergebnisse bezüglich der Abtötungswirkung von Ozon, auch im Vergleich zu anderen Desinfektionsmitteln, sollen nur einen kleinen Einblick in diesen Themenkomplex geben. Da es gerade zur Abtötung diverser Validierungskeime mannigfaltige Untersuchungen gibt, ist eine weitere Vertiefung vermutlich zum Teil sogar irreführend.

<u>Unerwünschte Nebenprodukte</u>

Bei der Anwendung von Ozon kann es zu einer Reihe von Nebenprodukten kommen, die produkt- und/oder gesundheitsschädlich sind. Die wichtigsten sind in der Folge aufgelistet.

<u>Bromat / Chlorat / Sulfat / Nitrat:</u>

Durch die Oxidation von im Wasser enthaltenem Bromid entsteht in Abhängigkeit von diversen Randparametern kanzerogenes Bromat (Obergrenze laut TVO: 10 µg/l (Trinkwasserverordnung 2001, 2009)). Hierbei werden für die Oxidation des Bromids durch Ozon sowohl die eher träge Reaktion des Bromids mit Ozon, als auch die rapide Umsetzung des Bromids durch das zwangsläufig entstehende Hydroxylradikal beschrieben. (Rothe, 2009) Folgende Berechnungsformel kann bereits im Vorhinein eine Einschätzung des Gefährdungspotentials ermöglichen: (Sohn, et al., 2004)

$$[BrO_3^-]_{20°C}\,[\mu g/l] = 1{,}55*10^{-6}*(DOC)^{-1{,}26}*(pH)^{5{,}82}*(O_3)^{1{,}5}*(Br^-)^{0{,}73}*(t)^{0{,}28} \qquad \text{Gleichung 13}$$

Mit 1,1 ≤ DOC [mg/l] ≤ 8,4; 70 ≤ Br^- [µg/l] ≤ 440; 1,1 ≤ O_3 [mg/l] ≤ 10,0; 6,5 ≤ pH ≤ 8,5; 1 ≤ t [min] ≤ 120; Temperaturabhängigkeit:

$[BrO_3^-]_t = [BrO_3^-]_{20°C} * (1{,}035)^{t-20}$ Gleichung 14

Eine pH-Absenkung bei der Ozonzugabe kann die Bromatbildung unterdrücken, ebenso eine drastische pH-Anhebung, was jedoch aufgrund der ungünstigen Auswirkung auf die Halbwertszeit nur selten Einsatz findet. (Rothe, 2009)

Die Entstehung von Chlorat folgt ähnlichen Parametern, Chlorat wird jedoch bisher z. B. in der Trinkwasserverordnung noch nicht mit einer Obergrenze versehen (Richtwert gemäß WHO 0,7 mg/l). Zudem kann Chlorat bei einer Ozonierung nur dann in relevant hohen Konzentrationen entstehen, wenn eine Vorbehandlung mit Chlorverbindungen erfolgte. Der Grenzwert für Sulfat (200 mg/l), das ebenfalls durch Oxidation des komplementären Sulfids entsteht, ist bei der Anwendung von Ozon ebenfalls unkritisch, beim Nitrat kann es bei der stillen Entladung unter Verwendung von Luft und einer ungenügenden Speisegastrocknung zu einer Konkurrenzreaktion zur Ozonbildung kommen. Die entstehenden Stickoxide tauchen im Wasser gelöst als Nitrat auf, was zu einer Überschreitung des Summenparameters für Nitrit (Obergrenze: 0,5 mg/l) und Nitrat (Obergrenze: 50 mg/l) führen kann (Summe aus Nitratkonzentration/50 und Nitritkonzentration/3 (jeweils in mg/l) darf nicht größer als 1 mg/l sein). (Rothe, 2009)(Trinkwasserverordnung 2001, 2009)

Trihalogenmethane:

Auch für die sog. Trihalogenmethane (Chloroform / Bromoform / Dibromchlormethan / Dichlorbrommethan, Obergrenze laut TVO 50 µg/l), die zumeist durch vorhergehende Chlorung entstehen, existieren aufgrund ihrer Kanzerogenität Berechnungsmodelle: (Sohn, et al., 2004)

$[THM]\ [\mu g/l] = 10^{-1{,}385} * (DOC)^{1{,}098} * (Cl_2)^{0{,}152} * (T)^{0{,}609} * (pH)^{1{,}601} * (t)^{0{,}263}$ Gleichung 15

Organische Säuren / Aldehyde:

Durch die Reaktion von Ozon und organischen Bestandteilen kann es anstatt der vollständigen Mineralisierung auch zu einer teilweisen Oxidation kommen, deren Reaktionsprodukt z. B. Essigsäure sein kann. Wie bereits oben beschrieben können gemäß dem Criegee-Mechanismus auch Aldehyde entstehen. (Becker, 2007)

Im Allgemeinen ist eine exakte und rationale Dosierung von Ozon die effizienteste Methode, Desinfektionsnebenprodukten in erhöhter Konzentration aus dem Weg zu gehen. Eine adäquate Vorbehandlung des Wassers kann gleichzeitig das Restrisiko minimieren. (Meuli, 1993) (Rothe, 2009)

2.4.2 Konventionelle Herstellungsverfahren mit Vor- und Nachteilen

Das Hauptverfahren der Ozonerzeugung ist das Corona-Entladungsverfahren, auch „stille elektrische Entladung genannt, das bereits 1857 von Werner von Siemens entdeckt bzw. entwickelt wurde. Bei diesem Verfahren wird in einem engen Ringspalt zwischen zwei metallbeschichteten Glasrohren eine Wechselspannung niederer Frequenz und im Bereich von 8 bis 11 kV angelegt. (Leitzke, 2003) Durch diesen Ringspalt wird, je nach Bedarf, getrocknete Luft oder für höhere Effizienzen technischer Sauerstoff geleitet und das Sauerstoffmolekül unter der Einwirkung wandernder Elektronen (Kondensatorprinzip) in

atomaren Sauerstoff gespalten, der dann wiederum mit Sauerstoffmolekülen zu Ozon reagiert. (Eliasson, et al., 1987) Anschließend kann das Ozon-Sauerstoff-Gemisch noch durch Absorption an Silicagel oder Verflüssigung getrennt werden. (Schriever, et al., 1980) Das Resultat ist ein Gasgemisch mit bis zu 18 vol.-% Ozon, Sauerstoff, bei Verwendung von getrockneter Luft zusätzlich Stickstoff und diversen Nebenprodukten, die z. T. bereits im vorhergehenden Kapitel beschrieben wurden. Ähnlich zum gerade beschriebenen Vorgang wird Ozon im sog. „Kalten Plasma" erzeugt, nur hat hierbei der Bilanzraum nach außen hin keine Ladung. Es werden lediglich Mikroentladungen erzeugt, die ihrerseits die Ozonbildung hervorrufen. (Kogelschatz, et al., 1999) Vor allem bei der Corona-Entladung ist die hohe Ozonausbeute und die beständige Anlagentechnik ein herausragender Vorteil. Diesem Vorteil stehen jedoch hohe Kosten gegenüber, die sich allein schon durch die Speisegasaufbereitung und die Entladung ergeben. Ein spezifischer Energieaufwand von 9 kWh/kg allein für die Ozonerzeugung ist üblich; dazu kommen noch die Gasaufbereitung und die Verluste bei der Einspeisung des Gases. (Leitzke, 2003) Des Weiteren gibt es nur sehr ineffiziente Wege, das Gasgemisch in Lösung zu bringen, wie z. B. Wasserstrahlpumpen. Neben der Entstehung diverser Nebenprodukte bei der Lösung in Wasser (Chlorat, Bromat, THM´s) können bereits bei der Ozonerzeugung Stickoxide und deren komplementäre Säuren entstehen, die ebenfalls eine toxische Wirkung haben können. Bei gasförmigem Ozon vor allem hoher Konzentration ist auch immer zu beachten, dass jegliche Systemundichtigkeit sofort detektiert werden muss, um Personenschäden zu vermeiden. Die erforderliche Messtechnik verteuert die Anlagentechnik nochmals. (Leitzke, 2003)

Die chemische Erzeugung von Ozon kann z. B. durch die Oxidation von feuchtem Phosphor an Luft umgesetzt werden. Auch möglich sind die Verwendung von Fluor und Wasser oder Wasserstoffperoxid, Wasser und Schwefelsäure. Je nach Verfahren kommt es zur Bildung verschiedenster Nebenprodukte, hauptsächlich der jeweiligen mineralischen Säuren oder anderer Oxidationsstufen. (Heim, et al., 2011) Trotz des einfachen Verfahrens wird die chemische Ozonerzeugung gerade wegen der gefährlichen Handhabung, der geringen Ausbeuten und den daraus resultierenden hohen Kosten kaum genutzt. (Heim, et al., 2011)

Eine weitere Herstellungsmethode ist die thermische, bei der das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Sauerstoff und Ozon durch Temperaturerhöhung zugunsten des Ozons verschoben wird. Aufgrund der niedrigen Ausbeuten, verbunden mit einem hohen Energieaufwand, kommt das Verfahren jedoch trotz seiner Einfachheit und der Vakanz von Nebenprodukten nicht im technischen Maßstab zum Einsatz. (Leitzke, 2003)

Die photochemische Herstellung von Ozon basiert auf der Einwirkung von UV-Licht mit einer Wellenlänge von ca. 185 nm auf gasförmigen (auch gelösten) Sauerstoff. Wichtig ist die Einhaltung dieser Wellenlänge, da ab ca. 220 nm die Hartley-Bande und somit die Ozonzerstörung („Quenchen") beginnt. Trifft ein energiereiches Photon auf die Doppelbindung des Sauerstoffmoleküls, wird dies homolytisch gespalten und es erfolgt, wie bei der stillen Entladung, eine Reaktion des atomaren Sauerstoffs mit einem weiteren Sauerstoffmolekül. Gerade im Laborbereich, z. B. bei der Herstellung von Reinstwasser, wird diese Technik wegen der geringen Investitionskosten und der einfachen Handhabung gerne verwendet, obwohl sie nur zur Herstellung relativer geringer Ozonmengen mittels hohen energetischen Aufwands gereicht. Bei der photochemischen Ozonerzeugung direkt in der Gasphase können zudem auch Stickstoffverbindungen entstehen. (Bendlin, et al., 2004)

Die Anregung zirkulierender Luftströme über ɣ-Strahler wie z. B. ^{137}C wird als die radiochemische Ozonerzeugung verstanden. Diese wegen der thermodynamisch günstigen

Voraussetzungen mit einem elektrischen Wirkungsgrad von ca. 35 % sehr energieeffiziente Methode wird zumeist in einem wassergekühlten, abgeschirmten Reaktor durchgeführt, um die Penetration durch die Radioaktivität zumindest zu minimieren. Dennoch bleibt ein Restrisiko, welches in Kombination mit der komplizierten Anwendung einen Ausschlussgrund für die technische Anwendung darstellt. Hohe Investitionskosten und die zusätzliche Gefahr der Verschleppung radioaktiver Isotope und Zerfallsprodukte mit dem erzeugten Gasgemisch sind weitere Gründe für die grundsätzlich seltene Verwendung der Methode. (Heim, et al., 2011)

Die Verwendung von z. B. Bleidioxidelektroden als Vertreter der Mischoxidelektroden als elektrolytische Ozonerzeugungsmethoden ist in diversen Industriezweigen wie der Pharmazie recht beliebt, jedoch auch mit Problemen wie der Alterung der Elektroden und/oder der Membran verbunden. Hierbei wird an einer zumeist als Platte ausgeführten Elektrode ein Stromfluss generiert, der in Verbindung mit einer geometrisch bedingten Überspannung steht. Die Eigenschaften der Elektrode (und z. T. der Membran), wie das sog. „Überspannungspotential" sorgen für eine anteilige Ozonbildung, während gleichzeitig aber auch die gewöhnliche Elektrolyse des Wassers stattfindet. Geringen Kosten und einer guten Ausbeute stehen die Bildung diverser Nebenprodukte und eben wartungsintensivierende und damit prozessverteuernde Alterungseffekte gegenüber. (Jordanis, 1985) Dennoch erscheint die Bildung von Ozon direkt aus der Wassermatrix heraus als sehr effektiv, da eine nachträgliche Lösung von Gasen in der Flüssigphase entfällt. Dies war letztlich auch ein Grund für die Entscheidung, bordotierte Diamantelektroden in Kombination mit einer Protonenaustauschmembran zu verwenden, um die Ozongasphase „umgehen" zu können und so über einen vergleichsweise hohen elektrischen Wirkungsgrad zu verfügen.

2.4.3 Advanced oxidation process und Hydroxylradikale

Die Abkürzung AOP steht für Advanced Oxidation Process (deutsch: erweiterter Oxidationsvorgang). Der AOP stellt unter anderem eine Kombination der UV-Lichtbehandlung oder eines geeigneten Katalysators mit einem geeigneten Oxidationsmittel dar. Der Abbau von Schadstoffen erfolgt bei diesem Vorgang teils durch das Oxidationsmittel selbst, im Vordergrund jedoch steht die Bildung und entsprechend der Einsatz von Hydroxylradikalen. (Persons, 2005) Durch die Einwirkung von Photonen oder Katalysatoren werden Oxidationsmittel gespalten oder Hydroxidionen radikalisiert, wodurch Hydroxylradikale entstehen. Diese reagieren darauffolgend in einer radikalischen Reaktion mit oxidierbaren Schadstoffen jeglicher Art, die im vollständigen Prozess zu einer stabilen anorganischen Verbindung wie Wasser oder Kohlenstoffdioxid abgebaut, besser gesagt mineralisiert werden können (s. Gleichung 16 und 17). (Lecher, et al., 2001)

$$Schadstoff + OH\bullet \rightarrow R\bullet + H_2O / CO_2$$ Gleichung 16

$$R - H + OH\bullet \rightarrow R\bullet + H_2O$$ Gleichung 17

Grundsätzlich stellen die Hydroxylradikale mit einem Oxidationspotential von 2,8 V eines der stärksten existierenden Oxidantien dar und sind dennoch technisch gut einsetzbar. Die AOPs werden besonders für die Behandlung problematischer Abwässer, welche schwer abbaubare Substanzen enthalten, eingesetzt. So kommen sie gegebenenfalls beim Abbau von

Spurenstoffen oder Arzneimitteln, wie sie etwa in Krankenhausabwässern vorkommen, zum Einsatz. (Stasinakis, 2008)

Durch die zusätzliche Entstehung von Hydroxylradikalen führen AOP-Verfahren zu einer erhöhten Leistung und einem besseren Ergebnis der (Wasser-)Reinigung. Gegenüber den Einzelverfahren können die Kombinationsvorgänge z. B. sowohl eine Verringerung der Strahlerleistung, als auch eine Minimierung der Oxidationsmittelzugabe (durch deren Aktivierung) mit sich ziehen. Nicht zu vernachlässigen ist jedoch, dass das Hydroxylradikal nur diffusionskontrolliert wirken kann, da die Lebensdauer der hochreaktiven Sauerstoffspezies mit nur ca. 10^{-7} s sehr gering ist. (Lecher, et al., 2001) (Kiefer, 2002)

Im Folgenden werden die bedeutendsten und auch in der Fachliteratur am meisten berücksichtigen AOPs dargestellt.

Ozon und UV-Licht

Wie bereits in Kapitel 2.3 erwähnt, kann Ozon durch die Einwirkung von energiereichem ultraviolettem Licht in Sauerstoff und Singulettsauerstoff gespalten werden (Gleichung 18). Die Reaktivität des Singulettsauerstoffs führt in wässriger Phase zur Bildung von Hydroxylradikalen (Gleichung 19). Trifft der Singulettsauerstoff trotz seiner niedrigen Lebenszeit von $2*10^{-6}$ s auf einen Kohlenwasserstoff, ist ebenso die Bildung eines radikalischen Kohlenwasserstoffrests in Kombination mit der Hydroxylradikalentstehung möglich (Gleichung 20). (Kiefer, 2002) Erfolgt die UV-Bestrahlung bei einer Wellenlänge, die über der Hartley-Bande (> 310 nm) liegt, so entsteht Triplettsauerstoff, dessen Reaktivität weit unter der des Singulettsauerstoffs liegt.

$$O_3 \xrightarrow{h\nu(220\text{–}310\,nm)} O_2 + {}^1O \qquad \text{Gleichung 18}$$

$$^1O + H_2O \longrightarrow 2\,OH\bullet \qquad \text{Gleichung 19}$$

$$^1O + R-H \longrightarrow OH\bullet + R\bullet \qquad \text{Gleichung 20}$$

Ozon und Ultraschall

Behandelt man ozonbeladenes Wasser mit Ultraschall, so kann durch die Einwirkung der hochfrequenten und –energetischen Schallwellen eine ähnliche Reaktion wie bei der Einwirkung von UV-Strahlen auftreten. (Stasinakis, 2008)

$$O_3 \xrightarrow{f > 20\,kHz} O_2 + {}^1O \qquad \text{Gleichung 21}$$

$$^1O + H_2O \longrightarrow 2\,OH\bullet \qquad \text{Gleichung 22}$$

Ozon und Wasserstoffperoxid oder Metalloxide

Bei der Kombination von Ozon und Wasserstoffperoxid entstehen ebenfalls Hydroxylradikale (Gleichung 23). Ebenso kann mit Metalloxiden gearbeitet werden, die den Prozess katalysieren. (Stasinakis, 2008)

$$2\,O_3 + H_2O_2 \longrightarrow 3\,O_2 + 2\,OH\bullet \qquad \text{Gleichung 23}$$

$$O_3 + M_xO_y \longrightarrow O_2 + OH\bullet + M_xO_y$$ Gleichung 24

Wasserstoffperoxid und UV-Licht oder Metalloxide

Auch die Bestrahlung von Wasserstoffperoxid mit UV-Licht stellt einen AOP dar. Wie beim Ozon können Metalloxide zur Katalyse des Prozesses verwendet werden. Zudem gibt es diverse andere Reaktionen, deren Kenntnis gerade im Hinblick auf eine weitere Verfahrenskombination wichtig ist. (Stasinakis, 2008)

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2*OH\bullet$$ Gleichung 25

$$H_2O_2 + M_xO_y \longrightarrow 2\,OH\bullet + M_xO_y$$ Gleichung 26

$$H_2O_2 + OH\bullet \longrightarrow O_2H\bullet + H_2O$$ Gleichung 27

$$H_2O_2 + O_2H\bullet \xrightarrow{Fe^{III}} OH\bullet + H_2O + O_2$$ Gleichung 28

$$2*OH\bullet \longrightarrow H_2O_2$$ Gleichung 29

$$2*O_2H\bullet \longrightarrow H_2O_2 + O_2$$ Gleichung 30

$$OH\bullet + O_2H\bullet \longrightarrow H_2O + O_2$$ Gleichung 31

So ist z. B. Gleichung 27 von Vorteil bei der Fenton-Reaktion unter UV-Bestrahlung. Das Superoxidradikal kann dissoziiert zur Generation bzw. Regeneration des zweiwertigen Eisens (s. Fenton-Reaktion) verwendet werden. (Moraes, et al., 2004) Zudem besteht immer die Möglichkeit der Radikalkettenverlängerung oder einer Abbruchreaktion, wie die Gleichung 29 zeigt. (Buxton, et al.) Gleichung 28 ist die so genannte Haber-Weiss-Gleichung, die ebenfalls einer Metallkatalyse unterliegt. Dreiwertiges Eisen als Beispiel für einen Katalysator wird in diesem Fall erst durch das Radikal reduziert und danach durch Wasserstoffperoxid wieder oxidiert. (Kiefer, 2002)

Fenton- und Photo-Fenton-Reaktion

Die so genannte Fenton-Reaktion läuft immer unter der Anwesenheit von zweiwertigem Eisen und Wasserstoffperoxid ab. (s. Gleichung 32) Als „automatischer“ und parallel zur eigentlichen Reaktion ablaufender Regenerationsschritt kann das Superoxidradikal, dessen Entstehung in Gleichung 8 beschrieben wird, zur Reduktion des dreiwertigen Eisens verwendet werden (s. oben). (Niaounakis, et al., 2006) Hierfür muss die typische Fenton-Reaktion nur mit der UV-Behandlung gekoppelt werden, wofür der Begriff Photo-Fenton-Reaktion steht. (Stasinakis, 2008) (Kiefer, 2002)

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + OH\bullet + OH^-$$ Gleichung 32

$$O_2\bullet^- + Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+} + O_2$$ Gleichung 33

Titandioxid

Die Anwendung des Halbleiters Titandioxid in Verbindung mit UV-Licht stellt den letzten AOP in dieser Reihe dar. Titandioxid kann als Katalysator fungieren, da es auf seiner Valenzschale labile Elektronen aufweist. Kommt es zur Bestrahlung dieser e^- mit langwelligem UV-Licht, werden diese angeregt und es ist ihnen möglich, ihr Valenzband zu verlassen und die energiereichen Stellen des Leitungsbandes zu besetzen (Valenz- und Leitungsband stellen Teile eines Energiemodells für Halbleiter und Isolatoren dar; so bezeichnet man als Valenzband das höchste Energieband am absoluten Nullpunkt der Temperatur; dieses Band ist gewöhnlich vollständig besetzt, außer die Elektronen werden angeregt und steigen zum nächst höhergelegenen Band, welches durch eine so genannte Bandlücke vom Ursprungsband getrennt ist, auf (Ayala, 2009)). Die derartig entstandenen leeren Plätze bezeichnet man als h^+-Lücken, wobei die Einheit h für das Planck´sche Wirkungsquantum steht. Hydroxidionen und Wassermoleküle können nun mit diesen Lücken zu Hydroxylradikalen reagieren. Leiterband-Elektronen, die ebenfalls bei der Bestrahlung entstehen, können durch die Reaktion mit molekularem Sauerstoff Superoxidradikale bilden, die wiederum in der Lage sind, zusammen mit rekombiniertem Wasserstoffperoxid, Hydroxylradikale zu bilden. (Crittenden, et al., 2005)

$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu(320\text{–}400nm)} TiO_2(h^+ + e^-)$$ Gleichung 34

$$h^+ + OH^- \rightarrow OH\bullet$$ Gleichung 35

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^-\bullet$$ Gleichung 36

2.4.4 Messprinzipien der Ozon-Online-Sensorik

Für die Online-Ozonmessung, also eine kontinuierliche Echtzeit-Messung, die mittels elektronischen Signals an die jeweilige Auswerteeinheit weitergegeben wird, stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung, von denen zwei im Folgenden genauer erläutert werden. Die Gründe für die Vorauswahl der Messprinzipien sind zum einen deren bisherige Marktdurchdringung im Trinkwassersektor, zum anderen aber auch der Anforderungskatalog der Applikation Oberflächendesinfektion. Hierzu zählen mitunter auch Messgenauigkeit und Messbereich.

Im Vergleich zur Handmessung birgt die Online-Messung den Vorteil eines minimierten Betreuungsaufwandes und der automatischen Datenaufzeichnung (Nachweispflicht). Zu Beginn der Messung muss der Anwender in der Regel nur einen für den Sensor geeigneten bzw. vorgegebenen Probefluss einstellen, der weiter unten bei den jeweiligen Eigenschaften der Sensoren mit aufgeführt ist.

Die Ozonsensoren 3X8-210 von Mettler Toledo und der EC-Sensor 31330 von Hach Ultra arbeiten nach dem amperometrischen Prinzip. Eine amperometrische Messzelle besteht in der Regel aus einer Metallanode und einer Metallkathode, die in eine Elektrolytlösung eingetaucht sind. Zwischen diesen Metallelektroden wird eine konstante Spannung angelegt, so dass chemische Verbindungen, die in die Messzelle eindringen, an den Metallelektroden oxidiert oder reduziert werden. Der resultierende Stromfluss, der das Messsignal darstellt, ist dabei direkt proportional zur Konzentration des umgesetzten Stoffes (als Produkt der Anzahl

der reduzierten oder oxidierten Atome/Moleküle/Ionen und deren singulärem Signal). (Gründler, 2004) (Kurzweil, et al., 2009)

Um dafür zu sorgen, dass nur ausgewählte Moleküle wie z. B. Ozon in die Messzelle gelangen, um dort reagieren zu können, muss der Elektrodenoberfläche eine Filterschicht (z. B. eine permselektive Membran) vorgesetzt werden; der Sensorkopf wird bei dieser Methode permanent von frischer Probelösung umspült. Gemäß dem Gesetz von Henry muss die Gaskonzentration (bei genügender Membranpermeabilität und Wartezeit) auf beiden Seiten der Membran identisch sein, was die Messung erst ermöglicht. Durch die in der Regel integrierte Temperaturkompensation werden die Auswirkungen der Temperatur auf die Membranpermeabilität und die Löslichkeit von Ozon in Wasser berücksichtigt. (Hach Ultra Analytics GmbH, 2008) (Gründler, 2004) (Kurzweil, et al., 2009)

Das Ozonmessgerät AMI Codes II von SWAN arbeitet nach dem kolorimetrischen oder photometrischen Prinzip (s. 3.3.1 Indigocarminmethode und Spektralphotometrie). Ozon reagiert bei dieser Methode in schwach saurer Lösung mit N,N-diethyl-p-phenylendiamin (DPD) zu einem rotvioletten Farbstoff (Wursters Rot).

Störende adsorbierende Substanzen werden bei der DPD-Methode maskiert, d. h., dass ihre Reaktion mit DPD zumindest zum Teil unterbunden wird und demnach von den Störsubstanzen keine übermäßige Zufärbung der Lösung ausgeht. Im Allgemeinen handelt es sich bei dieser Methode um eine Anlehnung an die DIN 38408. (SWAN Analytics, 2006)

2.5 Elektrolytische Ozonerzeugung über bordotierte Diamantelektroden

2.5.1 Grundsätzliches Verfahren des electrochemical advanced oxidation process (EAOP)

Entgegen der meisten konventionellen Verfahren wird bei der Ozonerzeugung mittels BDD (bordotierte Diamantelektroden) das gasförmige Oxidationsmittel „in situ“, also direkt aus dem Wasser hergestellt, was die Einbringung in das und die Vermischung mit dem Wasser vereinfacht. Die BDD´s werden in einem speziellen Verfahren aus einem Niob-Streckgitter gefertigt, auf dem mittels CVD (chemical vapour deposition) eine vollflächige Diamantschicht im nano- bis mikroskaligen Bereich entsteht (s. 2.5.2). Um den Stromfluss auch in Wässern mit niedriger Leitfähigkeit zu ermöglichen, wird ein Feststoffpolymerelektrolyt aus PTFE (Handelsname „Nafion®“) eingesetzt. Der Vorteil von bordotierten Diamantelektroden ist die hohe Überspannung, die die Sauerstoffentstehung bei der Wasserelektrolyse fast vollständig unterdrückt. Dadurch wird die Generierung von Hydroxylradikalen und damit auch von Ozon bevorzugt. (Duo, 2004) (Hoigné, et al., 1976)

Wie in Abbildung 7 zu sehen ist, verursacht das Anlegen einer Spannung an der Diamantanode nach der Physisorption eines Wassermoleküls den Verlust eines seiner Valenzelektronen. Damit zerfällt das Molekül in eben dieses Elektron, ein Proton und ein sehr reaktives Hydroxylradikal, weswegen dieser Vorgang auch als „EAOP“ (elektrochemical advanced oxidation process, s. AOP in 2.4.3) bezeichnet wird.

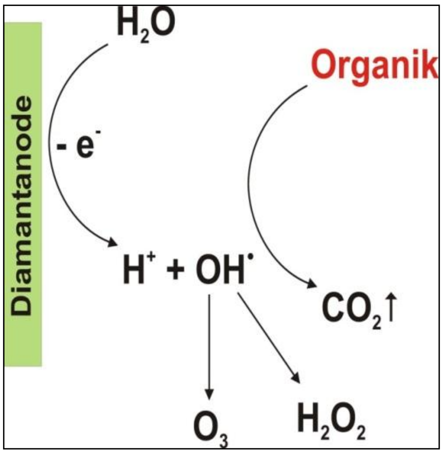


Abbildung 7: Ozonentstehung an der DIACHEM®-Diamantanode (Hampel, et al., 2005)

Die Teilvorgänge dieser Redoxreaktion sind in Gleichung 37 und 38 dargestellt. (Becker, 2007)

Anode: $H_2O \longrightarrow OH\bullet + H^+ + e^-$ Gleichung 37

Kathode: $2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow 2\,OH^- + H_2$ Gleichung 38

Aus diesen beiden Gleichungen geht hervor, dass an der Kathode Hydroxidionen und Wasserstoff entstehen. Wasserstoff ist meist der Grund für eine altersproportionale Versprödung des Niobs, weshalb immer gewährleistet sein sollte, dass er durch eine genügend hohe Strömungsgeschwindigkeit und Turbulenz abtransportiert werden kann. Die elektrochemischen Vorgänge geschehen fast ausnahmslos in den spitzwinkligen Ecken der Niobrauten, da dort der größte Stromdurchfluss vorherrscht. (Fryda, 2010)

Das Zusammentreffen zweier Hydroxylradikale lässt Wasserstoffperoxid entstehen (Gleichung 40), die Reaktion zum molekularen Sauerstoff wird durch die bereits beschriebene Überspannung unterdrückt. Bei der Entstehung von Ozon bedarf es dem Zusammentreffen von drei Hydroxylradikalen (Gleichung 41) oder eines Hydroxylradikals mit im Wasser gelöstem, molekularem Sauerstoff (Gleichung 42). Je nach angelegter Stromdichte überwiegt einer der drei genannten Mechanismen; bei sehr niedrigen Stromdichten (ca. 0,01 A/cm^2 geometrische Elektrodenfläche) ist die Wasserstoffperoxidbildung bevorzugt, darüber die Ozonbildung. (Fryda, 2010)

$2\,OH\bullet \longrightarrow O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-$ Gleichung 39

$2\,OH\bullet \longrightarrow H_2O_2$ Gleichung 40

$3\,OH\bullet \longrightarrow O_3 + 1{,}5\,H_2$ Gleichung 41

$OH\bullet + O_2 \longrightarrow O_3 + 0{,}5\,H_2$ Gleichung 42

Insgesamt resultiert folgende Gleichung 43 zur Herstellung von Ozon aus Hydroxylradikalen, die auch als Hauptmechanismus der Ozongenerierung via EAOP postuliert wird. (Fryda, 2003)

$3\,H_2O \longrightarrow O_3 + 6\,H_2 + 6\,e^-$ Gleichung 43

Oben stehende Gleichung ermöglicht ebenfalls die Berechnung diverser Effizienzen, auf die im Späteren eingegangen wird. Neben der Ozonherstellung nehmen durch das hohe Potential an den BDD-Elektroden auch gelöste Elektrolyte an den anodischen

Redoxprozessen teil. Dabei entstehen ebenfalls starke Oxidations-/Desinfektionsmittel, deren Wirkung z. T. bereits in vorhergehenden Kapiteln beschrieben wurde. So können diverse Anionen oxidiert werden (s. Gleichung 44 - 47). (Rychen, 2003)

$$2\,Cl^{-} \longrightarrow Cl_2 + 2\,e^{-}$$ Gleichung 44

$$2\,SO_4^{\;2-} \longrightarrow S_2O_8^{\;2-} + 2\,e^{-}$$ Gleichung 45

$$2\,PO_4^{\;3-} \longrightarrow P_2O_8^{\;4-} + 2\,e^{-}$$ Gleichung 46

$$2\,CO_3^{\;2-} \longrightarrow C_2O_6^{\;2-} + 2\,e^{-}$$ Gleichung 47

Aufgrund der für gewöhnlich geogen und anthropogen bedingten Konzentrationen der obigen Anionen können nur die Oxidationen von Chlorid und Sulfat tatsächliche Konkurrenzreaktionen zur Ozonbildung darstellen. Im Übrigen finden, basierend auf der in Gleichung 8 dargestellten Chlorbildung, alle Reaktionen wie bei einer gewöhnlichen Chlorung statt. (Förster, 2002)

Des Weiteren kann kathodisch gelöster Sauerstoff bei zweifacher Protonierung zu Wasserstoffperoxid reduziert werden; dieser Vorgang ist wie die im Vorhinein beschriebene H_2O_2-Bildung nur im unteren Stromdichtenbereich nachweisbar und dementsprechend nur bei einer Trennung von Anode und Kathode separat detektierbar. (Rychen, 2003)

$$O_2 + 2\,H^{+} + 2\,e^{-} \longrightarrow H_2O_2$$ Gleichung 48

Ein weiterer Faktor, der die Desinfektionsleistung von BDDs erhöhen kann, ist die Erzeugung eines pH-Gradienten. Aus den Gleichungen 37 und 38 geht hervor, dass in Anodennähe ein saurer pH-Wert resultiert, während an der Kathodenoberfläche alkalische Milieubedingungen herrschen. Da manche Mikroorganismenspezies keine Toleranz gegenüber pH-Wert-Änderungen aufweisen, trägt auch dieser Effekt anteilig zur Desinfektion bei. (Rychen, 2003)

BDD-Elektroden zeichnen sich durch hohe mechanische, thermische, chemische und elektrochemische Stabilität aus. Gemäß neuester Studien kann jedoch die kombinierte Behandlung von Nanodiamantoberflächen mit UV und Ozon (AOP!) zu schwerwiegenden Schädigungen der kristallinen Schicht führen, insofern keine „Decklösung“, also kein flüssiger Elektrolyt verwendet wird. Beim Betrieb in wässriger Lösung ist dieser Effekt vernachlässigbar, die steuerbare Oxidation wird sogar z. T. zur definierten Oberflächenmodifizierung verwendet. (Wang, et al., 2012) Weitere Vorteile der Verwendung von BDD ist die Nutzung der Hydroxylradikale als Mediatoren zur direkten Oxidation von Organik (zusätzlich zur Ozongenerierung), die Unterdrückung von Desinfektionsnebenprodukten und die im Vergleich zu konventionellen Methoden erhöhte Energieausbeute. (Becker, 2011) Zur Erzeugung von 1 g/h Ozon über BDDs sind in Reinstwasser 20 Ah mit einer Klemmspannung von ca. 8 V notwendig. Diese Werte ergeben sich aus dem langjährigen Technologieeinsatz im Feld. Ein Gramm Ozon ist somit mit 160 Wh und den entsprechenden spezifischen Energiekosten gleichzusetzen. Abbildung 8 bestätigt diese Einschätzung.

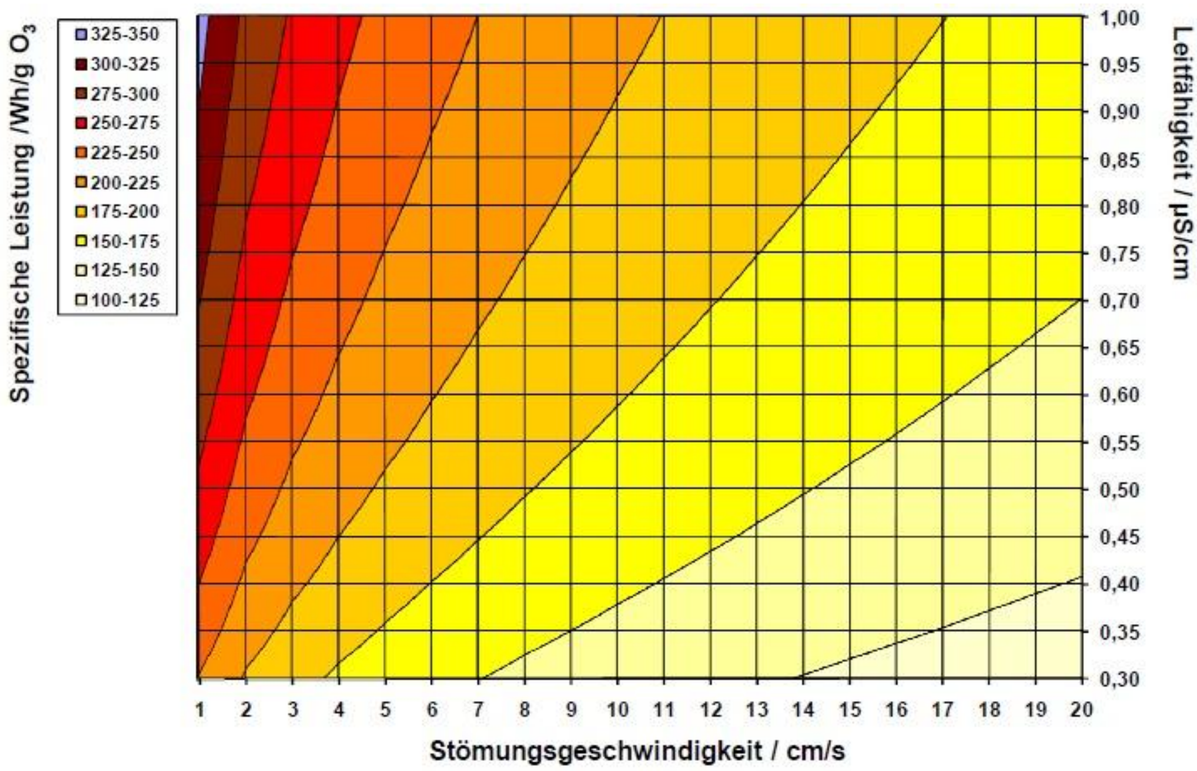


Abbildung 8: Ozonleistung in Abhängigkeit von Leitfähigkeit und Strömungsgeschwindigkeit (Condias GmbH, 2007)

Somit „kostet" jedes Gramm Ozon, elektrolytisch in Reinstwasser erzeugt, bei einem für die Industrie realistischen Preis von 11 ct./kWh 1,8 ct., 1 kg beläuft sich entsprechend auf 17,60 €. Ziel der hydraulischen und verfahrenstechnischen Optimierungen in dieser Arbeit ist es, die spezifische Leistung für die Ozonerzeugung in Leitungswasser diesem Wert anzunähern.

Desinfektionsnebenprodukte

Die bereits beschriebene Unterdrückung von Desinfektionsnebenprodukten, die bei der Verwendung von konventionell, also mittels der „stillen Entladung" hergestelltem Ozon entstehen können, gilt als einer der Hauptvorteile der diamantbeschichteten Elektroden.

Wird Ozon auf die herkömmliche Art aus der Gasphase heraus hergestellt, so können, wie erwähnt, Stickoxide und deren komplementären Säuren entstehen. Bei der Ozongenerierung direkt aus dem Wasser kann dieses Nebenprodukt nur zu einem gewissen Anteil entstehen, da sich in Wasser nur in etwa die doppelte Konzentration an Stickstoff im Vergleich zu Sauerstoff einstellen kann (Stickstoff verfügt nur über einen in etwa halb so großen Bunsen´schen Adsorptionskoeffizienten), da das Verhältnis in der Atmosphäre zu ca. 4:1 definiert ist. Dieser Zusammenhang gilt natürlich nur bei gewöhnlicher Luft und bei vorher nicht entgastem und annähernd (gas-)gesättigtem Trinkwasser. (Höll, 2002)

Als weitere Hauptparameter für die potentiell in Frage kommenden Desinfektionsnebenprodukte werden die bereits in 2.4.1 erwähnten Trihalogenmethane, Bromat / Chlorat / Sulfat / Nitrat und organischen Säuren herangezogen.

Bei den Trihalogenmethanen konnte in einer Untersuchung zur Trink- und Brauchwasserdesinfektion im Rahmen von Untersuchungen an der TU München mit

Freisinger Stadtwasser keine Erhöhung der Eingangskonzentration festgestellt werden. Sämtliche Werte blieben unter der Nachweisgrenze. (Noll, 2006)

Bei derselben Untersuchung konnte auch festgestellt werden, dass kein signifikanter Zusammenhang zwischen Ozon- und Nebenproduktkonzentration besteht. Ebenso wurde der WHO-Grenzwert von Chlorat bis zu einer Konzentration von 1 mg/l O_3 nicht überschritten. Beim Bromat kann nach der derzeitigen TVO nur bis ca. 0,6 mg/l Konformität gewährleistet werden, wobei die jeweilige Wassermatrix in diesem Zusammenhang die größte Rolle spielt. Bei ausreichend niedrigen Bromidkonzentrationen können durchaus höhere Ozonbeladungen erreicht werden, ohne die Trinkwasserkonformität einzubüßen. (Noll, 2006)

Die Entstehung von organischen Säuren und Aldehyden kann insofern nicht „unterdrückt“ werden, da ihre Bildung sehr stark mit den organischen Bestandteilen des Wassers zusammenhängt. Teiloxidationen können zur Bildung eben solcher Metabolite führen. Hierbei bietet nur eine Minimierung der Ozonkonzentration die Möglichkeit einer Begrenzung der Nebenproduktbildung, was jedoch durch die diversen additiven Desinfektionsmechanismen an der Diamantelektrode (Erzeugung eines pH-Gradienten, diverse sekundäre Redoxsysteme wie z. B. Sulfat/Persulfat, direkte Oxidation über Hydroxylradikale) in der Regel auch möglich ist. Dieser Vorteil in mikrobiologischer Hinsicht wird im nächsten Abschnitt nochmals detailliert dargestellt.

Grundsätzlich ist die Senkung der Ozonkonzentration auf ein applikationsbezogenes Minimum in Bezug auf die Bildung jeglichen Desinfektionsnebenprodukts als positiv zu werten. Jedoch muss zusätzlich die jeweilige Wassermatrix überprüft werden, um vor allem bei mehrfacher Behandlung des Wassers (wie z. B. bei der Oberflächendesinfektion) die TVO noch einhalten zu können, insofern notwendig. Im günstigsten Fall sollte die Anwendung elektrolytisch generierten Ozons auf Laborebene überprüft werden.

<u>Abtötungsraten mit BDD-Elektroden</u>

Für die Anwendung von Ozon in der Trinkwasserdesinfektion gibt es diverse Anhaltspunkte, was die Konzentrationen und Einwirkzeiten für konventionell hergestelltes O_3 betrifft. (s. 2.4.1) Gerade wegen der zusätzlichen desinfizierenden Mechanismen an BDDs sind die postulierten Expositionen jedoch in der Regel nicht direkt auf diese übertragbar. Abbildung 9 zeigt das Gesamtergebnis diverser Versuche mit Trinkwasserkeimen, die im einfachen Durchlauf mit einer Einwirkdauer von 5 Minuten und den angegebenen Ozonkonzentrationen behandelt wurden. Hierbei wurden Versuche nur als erfolgreich gewertet, wenn kein einziger Keim (0 [%] auf der y-Achse) von 10^4 KBE (100 %,) nach Behandlungsstopp nachweisbar war. (Noll, 2006)

Aus der Abbildung geht hervor, dass die für gewöhnlich vorausgesetzten 0,4 mg/l mit 4 Minuten Einwirkzeit nicht notwendig sind, um ein breites Spektrum an ubiquitär vorkommenden Validierungskeimen abzutöten. Bei einem weiteren Test zur Bestätigung der Desinfektionswirkung der Elektroden auf Pseudomonas aeruginosa und Escherichia coli konnte bewiesen werden, dass sogar im einfachen Durchlauf (unter Einhaltung gewisser hydraulischer Bedingungen) eine Abtötung von 4 log-Stufen möglich ist, wie in Tabelle 13 deutlich wird. (Porembra, 2005)

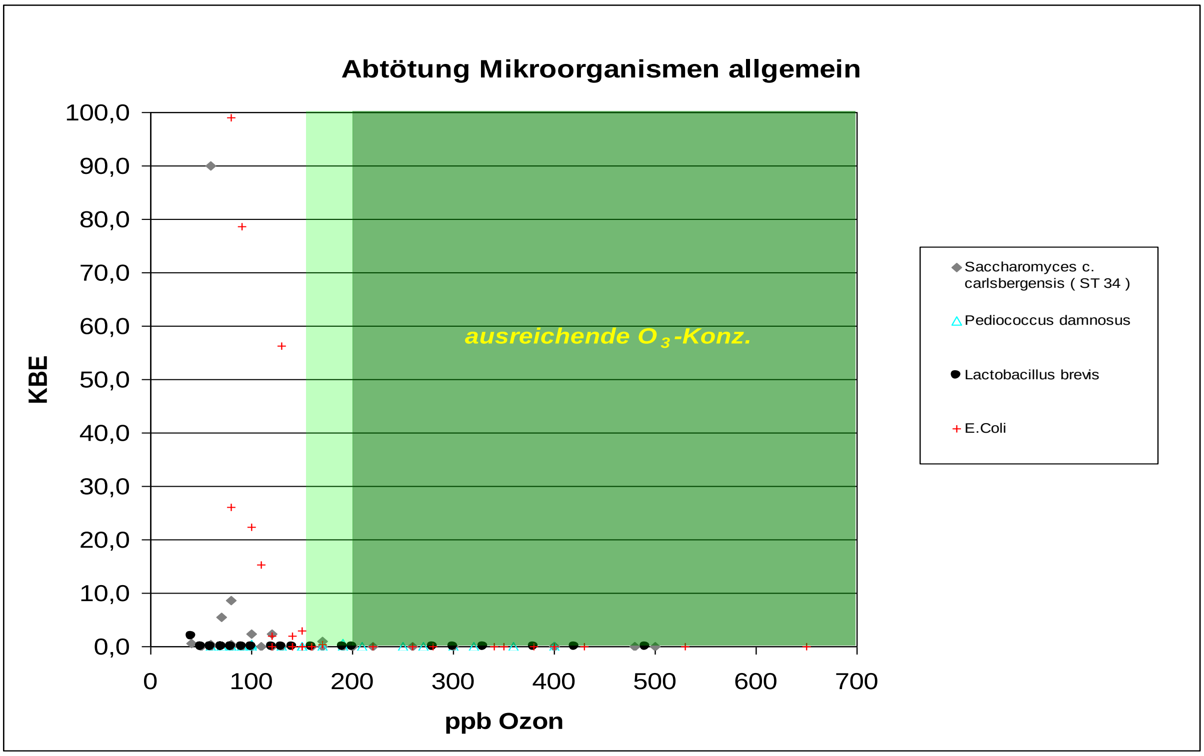


Abbildung 9: Abtötung von verschiedenen Mikroorganismen innerhalb von 5 min mit den angegebenen Ozonkonzentrationen (Noll, 2006)

Tabelle 13: Desinfektionstest mit unterschiedlichen Durchflüssen und Stromstärken (Porembra, 2005)

Tab. 1: Desinfektion von E. coli – beimpftem Wasser (Vorkultur mit $9x10^7$ / ml) mit Hilfe der Desinfektionseinheit *CONDIAPURE M*

Keimzahl (N / ml)	CONDIAPURE M, 60 l /h	CONDIAPURE M, 120 l /h	CONDIAPURE M, 200 l /h
Strom: 0 A	400.000	400.000	400.000
Strom: 2 A	63000	64500	12500
Strom: 4 A	105	595	545
Strom: 6 A	< 10	< 10	< 10
Strom: 8 A	< 10	< 10	< 10
Strom: 10 A	< 10	< 10	< 10

In der Tabelle sind jeweils die koloniebildenden Einheiten aufgeführt, die Nachweisgrenze wurde auf 10 KBE festgelegt. Ab 6 Ampere Strombeaufschlagung konnte bei allen Volumenströmen Minimum eine Dezimierung um 4 log-Stufen festgestellt werden. Gerade aufgrund obiger Untersuchungen lässt sich vermuten, dass die Desinfektionswirkung auf Oberflächen ebenfalls ausreichend ist.

2.5.2 CVD-Verfahren zur Diamantherstellung und Charakterisierung der Diamantschicht

Im Folgenden wird auf die Charakteristik der Diamantbeschichtung der eingesetzten Elektroden eingegangen. Im Punkt 3.1 wird näher auf den Fertigungsablauf von den Rohmaterialien bis zum endgefertigten, beschichteten und einsatzfähigen Elektrodenstack eingegangen.
Graphit als eine der möglichen Kohlenstoffmodifikationen (sp^2) findet bereits seit Jahrzehnten großtechnisch Einsatz als Elektrodenmaterial. Jedoch weist es nur eine geringe mechanische Stabilität gepaart mit einer hohen Anfälligkeit gegenüber Oxidantien auf. Alternativ bieten BDDs eine wesentlich höhere Widerstandsfähigkeit gegen physikalische und chemische Einflüsse und verfügen in Punkto Elektrolyse auch über ein immenses Überspannungspotential zur Ozonherstellung. (Duo, 2004) (Hoigné, et al., 1976)

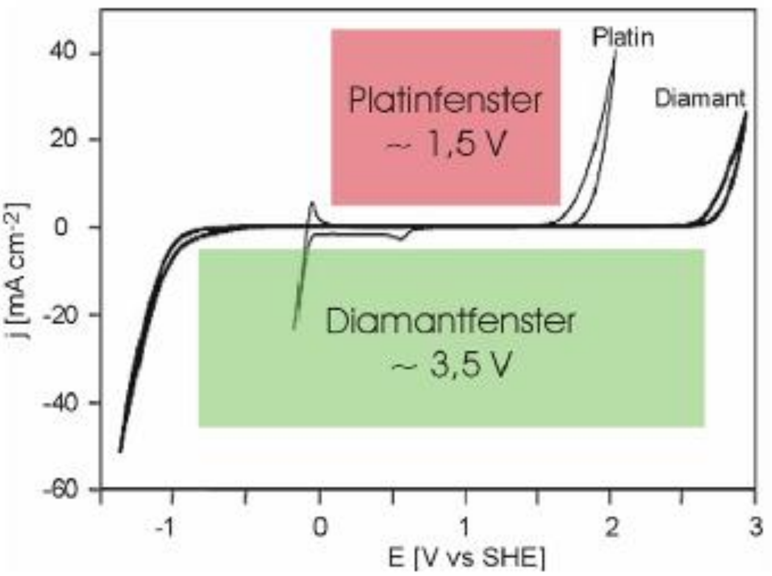


Abbildung 10: Cyclovoltametrie zur Bestimmung des Potentialbereichs von Diamant und Platin (Belke, 2010)

Wie in Abbildung 10 ersichtlich ist, verfügt bordotierter Diamant über einen Potentialbereich von – 1,2 bis 2,3 V (gegenüber einer Normalwasserstoffelektrode), in dem die eigentliche Wasserelektrolyse und damit die Entstehung von Sauerstoff unterdrückt wird. Verglichen mit üblichen Elektrodenmaterialien wie Platin ist dieses sog. „Fenster“ deutlich ausgeprägter. (Rychen, 2003) (Comninellis, 2011)

Reiner Diamant als sp^3-Hybridisierung des Kohlenstoffs (in BDDs befinden sich 99,999 % der vorhandenen Kohlenstoffatome in diesem Zustand (Trepte, 2011)) verfügt jedoch nur über eine relativ geringe spezifische Leitfähigkeit von nur 10^{-6} S/cm, die auf einer Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband von 5,5 eV basiert. Durch eine Dotierung mittels Bor als Elektronenakzeptor kann der elektrische Isolator Diamant jedoch zu einem p-dotiertem Halbleiter werden. Durch die Dotierung wird die Widerstandsfähigkeit des Diamants nicht herabgesetzt; selbst Hydroxylradikale führen zu keinem signifikanten Abtrag der Schicht. (Trepte, 2011) (Fryda, 1997) In der Regel bewegt sich die Anzahl der Boratome pro Kubikzentimeter im Bereich von 10^{18} – 10^{21}. (Panizza, et al., 2005)

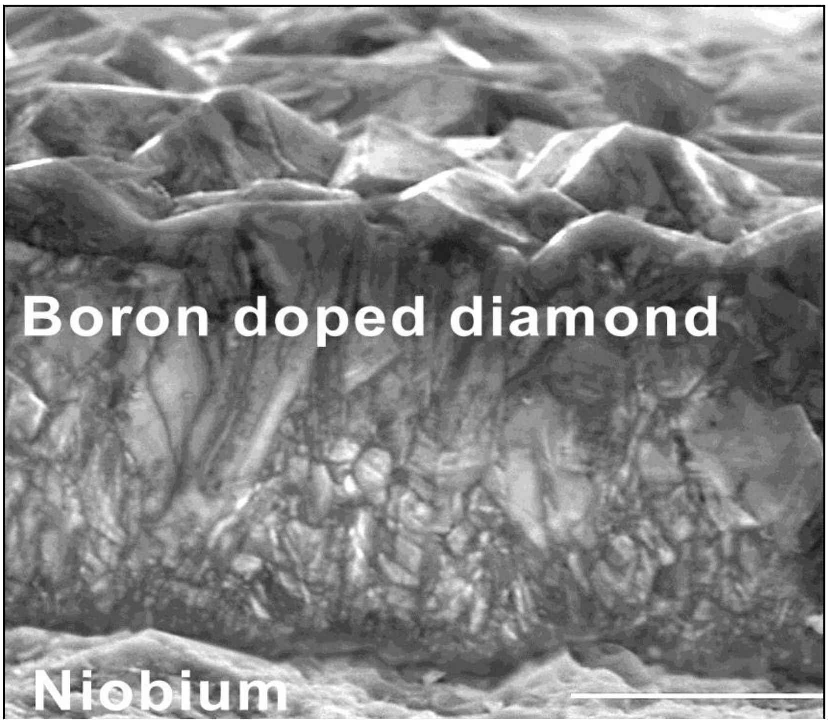


Abbildung 11: REM-Aufnahme Substrat/Interface/Diamantschicht

Das Interface bezeichnet die Grenzfläche zwischen dem bei BDDs eingesetzten Trägermaterial Niob und der Diamantbeschichtung (s. Abbildung 11). Das Niob hat nicht nur die Aufgabe als Trägermaterial, sondern muss auch durch eine durchgehende und homogene Beschichtung vor korrosiven Angriffen durch reaktive Sauerstoffspezies oder andere aggressive Medien wie z. B. stark angesäuerte Lösungen geschützt werden. Diese Grenzfläche besteht aus Nb_2 und NbC, welches nicht nur adhäsiv an der Oberfläche gebunden ist, sondern mit dem Substrat regelrecht verwachsen ist. Für ein solides Interface, also eine starke Bindung zwischen Substrat und Diamantschicht muss das Gleichgewicht zwischen Nb_2 und NbC stark auf die Seite des NbC verschoben sein. (Trepte, 2011)

Grundsätzlich wird bei den Diamantbeschichtungen auf Niob auf nano- bis mikroskalige Schichtdicken abgezielt, wobei die Schichtdicke von den Faktoren Methanvolumenstrom, Behandlungstemperatur und –dauer abhängt. (Trepte, 2011) Ein wichtiger Vorteil der Verwendung von Diamantschichten ist die Möglichkeit eines Polarisationswechsels, der kalkpräventiv wirkt. Dieser „Umpolvorgang" hat jedoch auch lebensverkürzende Auswirkungen, da eine häufige Ladungsflussänderung das Interface strapazieren kann und so die aktive Oberfläche beschädigt wird. (Haar, 2010)

2.5.3 Grundlagen der Elektrochemie

Alle Vorgänge an bordotierten Diamantelektroden basieren auf den physikalischen Grundgesetzen der Elektrolyse. Diese gehen wiederum aus der elektrischen Leitung hervor, für die das Vorhandensein von beweglichen Ladungsträgern in Leitern (Gasen, Flüssigkeiten, Feststoffen) die Voraussetzung darstellen. In Flüssigkeiten und Gasen stellen Ionen diese Ladungsträger dar, die ja bekanntermaßen je nach Wertigkeit ein oder mehrere Elektronen mehr oder weniger als in ihrem Grundzustand in ihrer Elektronenhülle beherbergen. Deshalb kann der Ladungstransport immer auf das ganzzahlige Vielfache der elektrischen Elementarladung e zurückgeführt werden. Die Einheit Coulomb ist gleichzusetzen mit einer

Amperesekunde, also dem Stromfluss von einem Ampere über eine Sekunde hinweg. (TU München, 2001) (Ose, 2003)

$$e = 1{,}602 \cdot 10^{-19}\ C$$ Gleichung 49

In diesem Zusammenhang ist auch die Kenntnis der Begriffe Widerstand und Leitfähigkeit notwendig. Der Widerstand definiert sich über das Verhältnis von Spannung zu Strom (Ohm´sches Gesetz, s. Gleichung 50) und hängt gemäß Gleichung 51 von den Parametern Leiterlänge und –querschnitt ab. Die Proportionalitätskonstante ρ nennt sich spezifischer Widerstand und hängt entsprechend vom Leitermaterial ab. (TU München, 2001) (Ose, 2003)

$$R = \frac{U}{I}$$ Gleichung 50

$$R = \rho \cdot \frac{L}{A}$$ Gleichung 51

Der Kehrwert dieses spezifischen Widerstandes wird als Leitfähigkeit (σ) bezeichnet (s. Gleichung 52). Diese ist einer der Hauptparameter der Wasseraufbereitung, da sich die Salzkonzentration und zumeist sogar die ungefähre Wasserhärte aus der Kennzahl ableiten lassen. In Bezug auf die elektrolytische Ozongenerierung ist die Leitfähigkeit als Indikator für Konkurrenzreaktionen an der Anodenoberfläche zu sehen. Sämtliche sich in Lösung befindlichen Elektrolyte können anstatt des Wassermoleküls in den aktiven Zentren der Elektroden aufoxidiert werden und senken so die Leistungsfähigkeit. (TU München, 2001) (Ose, 2003)

$$R = \frac{L}{\sigma \cdot A}$$ Gleichung 52

Unter den oben beschriebenen Voraussetzungen ist nun eine Elektrolyse möglich. In der Regel dient dieser Vorgang dazu, Metalle aus ihren Salzen zu isolieren, nachdem sie elektrolytisch dissoziiert wurden, also in ein Lösungsmittel wie Wasser eingebracht wurden und dieses wiederum mittels Anlegen eines Stromes zwischen zwei meist metallischen Elektroden behandelt wird. Die Ionen werden durch Elektronenaufnahme oder –abgabe zu Atomen bzw. Molekülen und können so an den Elektroden abgeschieden werden. In Gleichung 53 wird der Zusammenhang zwischen der Ladung (Strom pro Zeiteinheit), der Ionenanzahl, der Wertigkeit besagter Ionen und der Elementarladung dargestellt. (TU München, 2001) (Ose, 2003)

$$Q = I \cdot t = N \cdot z \cdot e$$ Gleichung 53

Die Teilchenanzahl N kann durch die Einführung der Avogadrokonstante N_A in die Stoffmenge n transformiert werden (s. Gleichung 54). Das Produkt aus Elementarladung und Avogadrokonstante ist die Faradaykonstante (s. Gleichung 56). Daraus und aus dem elementaren Faraday´schen Gesetz (Gleichung 57), nach dem die durch einen Elektrolyten transportierte Ladung proportional zur abgeschiedenen Stoffmenge ist, ergibt sich die für alle weiteren Berechnung zu Stromausbeute etc. grundliegende Gleichung 58. Mittels der molekularen Masse kann aus dieser Gleichung auch direkt die abgeschiedene Masse errechnet werden. (TU München, 2001) (Ose, 2003)

$$N = N_A \cdot n$$ Gleichung 54

$$N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}\ {}^{1}\!/_{mol}$$ Gleichung 55

$$F = N_A \cdot e = 96485{,}3399\ {}^{As}\!/_{mol}$$ Gleichung 56

$$Q = const. \cdot n$$ Gleichung 57

$$Q = n \cdot z \cdot F = \frac{m}{M} \cdot z \cdot F$$ Gleichung 58

Für die Elektrolyse an BDDs spielt die Beweglichkeit der abzuscheidenden Ionen keine allzu große Rolle, der zurückzulegende Weg der im Überfluss vorhandenen Wassermoleküle (oder besser gesagt der Hydroxidionen und Protonen) hat keinen Einfluss auf die Elektrolysegeschwindigkeit; die sog. Ladungsträgerdichte, also die Zahl der Ladungsträger pro Volumen ist hierfür zu hoch. Diese Voraussetzung gilt jedoch nur, wenn es sich um die Behandlung von Reinst- und Trinkwasser handelt. (TU München, 2001)

In den Berechnungen (s. 3.4) werden sämtliche für die späteren Validierungen wichtigen Kenngrößen eruiert.

Radikalischer CSB-Abbau

Das Oxidationspotential der Hydroxylradikale ist genügend hoch, um organische Verbindungen unterschiedlichster Art und Konzentration zu CO_2 zu oxidieren, insofern die Bildung von Ozon im Hintergrund steht. Je nach Stromdichte und Elektrodenfläche kann dabei eine variierende Menge an Hydroxylradikalen erzeugt werden. (Panizza, et al., 2009)

Die Menge an abzubauenden Stoffen wird durch den CSB-Wert (Chemischer Sauerstoffbedarf) ausgedrückt. Er gibt die Menge Sauerstoff an, die hypothetisch notwendig wäre, um alle Stoffe vollständig aufzuoxidieren. Grundlegend ist die Reduzierung des CSBs von 2 Faktoren abhängig, nämlich der Stromdichte und der Menge an noch vorhandenem CSB. Die Stromdichte ist wiederum proportional zur Menge der gebildeten OH-Radikale pro Flächeneinheit. Es bestehen jedoch 2 unterschiedliche Möglichkeiten des Abbaus, entweder wird die Reaktion durch den Massentransport der zu oxidierenden Stoffe zur Elektrode hin begrenzt (Abbau nach Comninellis-Michaud), oder durch die angelegte Stromstärke und die damit gebildeten Hydroxylradikale (Faraday´scher Abbau). Bei Ersterem ist eine Stromausbeute von 100% nicht möglich, bei Zweiterem gibt $J_{lim}(t)$ jene Stromdichte an, bei der zur Zeit t eine Stromausbeute von 100% gerade noch möglich ist, da der Prozess durch die Stromstärke limitiert ist und nicht durch den Massentransport. Die limitierende Stromdichte J_{lim} errechnet sich nach folgender Gleichung 1, (Panizza, et al., 2009)

$$J_{\lim}(t) = 4 \cdot F \cdot k_m \cdot CSB(t)$$ Gleichung 59

wobei F die Farraday-Konstante und k_m [m s^{-1}] der durchschnittliche Massentransport-Koeffizient ist. Um eine optimale Stromausbeute von 100% zu erreichen, muss bei Verwendung von bordotierten Diamantelektroden Gleichung 2 erfüllt sein. k_m beträgt damit in etwa 1,08 x 10^{-8} m/s. (Vatistas, et al., 2006)

$$CSB\left[\frac{mg}{l}\right] \geq 24 \cdot J\left[\frac{mA}{cm^2}\right]$$ Gleichung 60

In Abbildung 12 stellt die rote Linie Gleichung 59 dar und die Erfüllung von Gleichung 60 den gelben Bereich. Durch den in diesem Bereich vorhandenen Überschuss an zu oxidierenden Verbindungen wird eine Stromausbeute von 100% erreicht und der Abbau des CSBs findet linear nach Gleichung 3 statt. (Vatistas, et al., 2006)

$$CSB(t) = CSB_0 \cdot \left(1 - \frac{\alpha \cdot A \cdot k_m}{V_r} \cdot t\right) \qquad \text{Gleichung 61}$$

CSB_0 ist der Anfangswert, $\alpha = J/J_{lim0}$, A = die Elektrodenfläche und V_r = das Volumen des Reservoirs. Die grüne Linie repräsentiert den Verlauf einer (gewöhnlichen) Abwasseraufbereitung bei konstanter Stromdichte und demnach sinkendem CSB. Hierbei ist ersichtlich, dass ab einem gewissen Punkt die Stromausbeute keine 100% mehr sein kann, da sich der Massentransport limitierend auf den Abbau auswirkt. In diesem Bereich ist Gleichung 62 gültig. (Vatistas, et al., 2006) (Condias GmbH, 2005)

$$CSB(t) = \alpha \cdot CSB_0 \cdot e^{\left(-\frac{A \cdot k_m}{V_r} \cdot t + \frac{1-\alpha}{\alpha}\right)} \qquad \text{Gleichung 62}$$

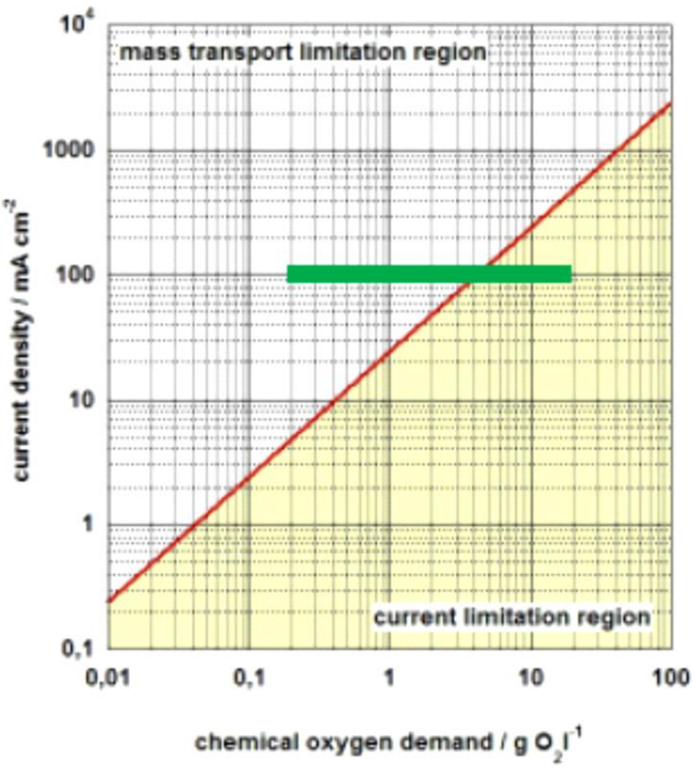


Abbildung 12: Massentransport- und Stromlimitation (Condias GmbH, 2005)

Dieser Umbruch von einer linearen Abbaufunktion zu einer e^x-Funktion ist in Abbildung 13 dargestellt. Der ICE Wert (Instant Current Efficiency) gibt wiederum die Stromausbeute an. Hier ist ebenfalls ersichtlich, dass im massenstromabhängigen Bereich keine 100% mehr erreicht werden. (Panizza, et al., 2009)

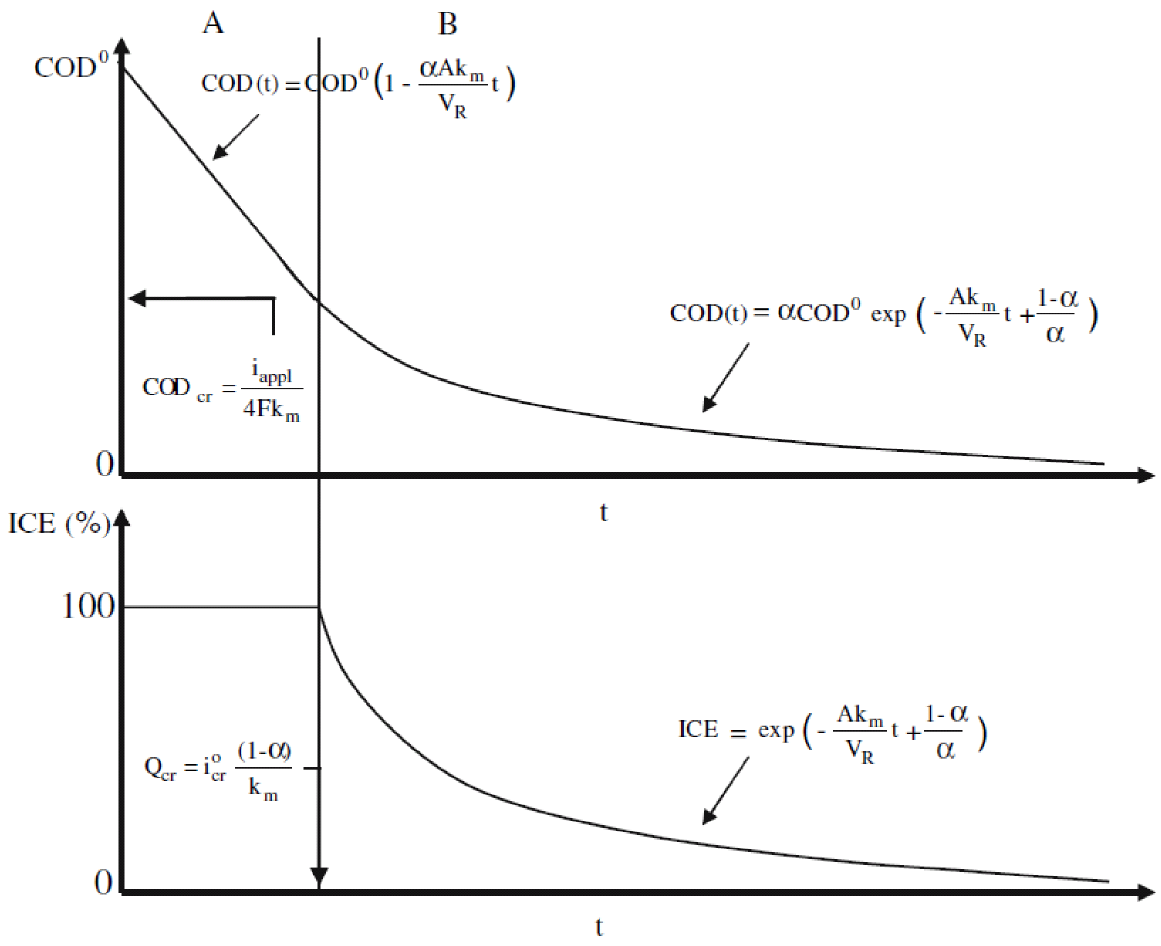


Abbildung 13: Reale Abbaufunktion mit linearer erster und exponentieller zweiter Abbauphase (Panizza, et al., 2009)

Zur Berechnung der benötigten Stromdichte und des damit benötigten Stroms kann im Fall einer Mash-Elektrode Gleichung 63 benutzt werden. (Condias GmbH, 2005)

$$J = COD[g] \cdot \left(\frac{0{,}024}{2}\right)\left[\frac{A}{cm^2 \cdot g}\right] \qquad \text{Gleichung 63}$$

Der Divisor 2 wird auch geometrischer Faktor genannt und trägt der Bauform von Mash-Elektroden Rechnung, bei denen die Projektionsfläche bei relativ exakt 50% liegt. Bei Plattenelektroden entfällt dieser Divisor aufgrund des durchgängigen Materials.

Es ist ersichtlich, dass für eine optimale Stromausbeute der angelegte Strom an den Abbau der Zielsubstanzen angepasst werden müsste. Bleibt der Abbau im linearen, also Faraday´schen Bereich, so können mittels der Ladung von 1 Ah 298,5 mg CSB abgebaut werden (s. Gleichung 64 und 65). Bei dieser Rechnung wird der Wertigkeit des Sauerstoffanions (2 in Gleichung 65), der molaren Masse des Sauerstoffs von 32 g/mol und der natürlichen Dimerisierung (Gleichung 65) des Elements Rechnung getragen. Die Faktoren für die Wertigkeit und die Dimerisierung können auch zusammengefasst werden, da an der Redoxreaktion bzw. Elektrolyse von Wasser zu Sauerstoff und Wasserstoff bekanntlich 4 Elektronen beteiligt sind. Unten stehende Variante erscheint jedoch plausibler. (Panizza, et al., 2009)

$$n_{O_2} = \frac{3600\ As\ (Q)}{2 \cdot 96485{,}3399\ {}^{C}/_{mol}\ (F)} = 0{,}0186\ mol \qquad \text{Gleichung 64}$$

$$m_{O_2} = \frac{0{,}0186\ mol\ (n) \cdot 32\ {}^{g}/_{mol}}{2} = 289{,}5\ mg \qquad \text{Gleichung 65}$$

Durch Zugabe von Schwefelsäure ist es zudem möglich, durch deren Oxidation mittels der BDD-Elektrode Persulfate herzustellen. Gemäß unten stehender Abbildung 14 erfolgt ein oxidativer Angriff auf die Inhaltsstoffe des Abwassers über ein sekundäres Redoxsystem, in diesem Fall das System Sulfat – Persulfat. Da die Halbwertszeit der Persulfate die der Hydroxylradikale bei weitem überschreitet und ihr Oxidationspotential mit 2,1 V ebenfalls relativ hoch ist, vergrößert sich damit der „Wirkbereich“ der Elektrode. Dadurch kann der Umbruch vom stromabhängigen zum massenstromabhängigen Bereich verschoben werden, sodass länger ein Faraday´scher Abbau stattfinden kann. (Panizza, et al., 2009) (Canizares, et al., 2005)

Unter zusätzlicher Erhitzung der Lösung besteht sogar die Möglichkeit, diese Persulfate zu aktivieren bzw. Sulfatradikale entstehen zu lassen, die mit einem Redoxpotential von 2,6 V nochmals deutlich reaktiver sind als die Persulfate selbst. (Johnson, et al., 2008)

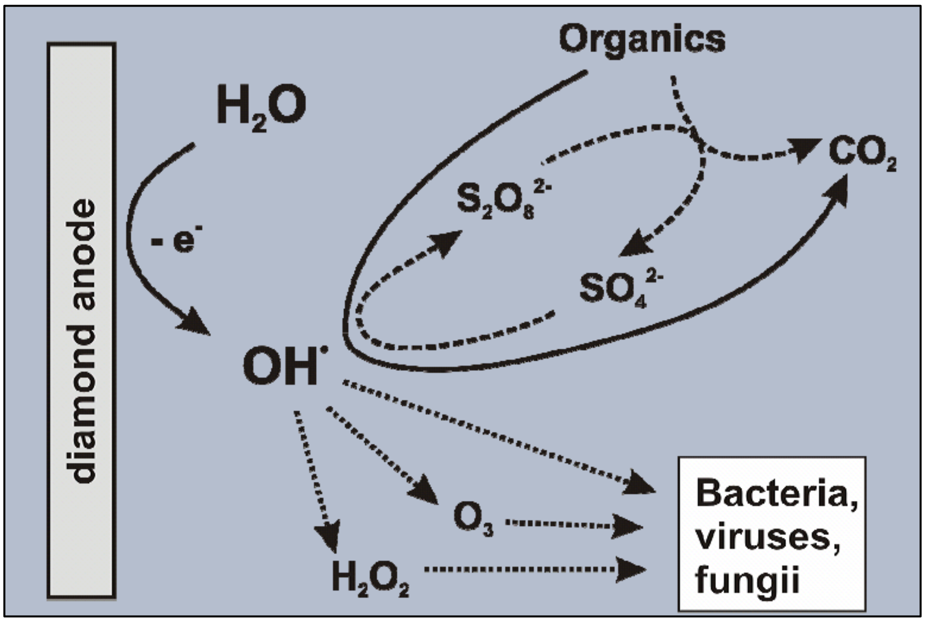


Abbildung 14: Nutzung eines sekundären Redoxsystems zur CSB-Degradation (Condias GmbH, 2005)

2.6 GMP-Richtlinien zum Bau von CIP-Desinfektionsanlagen

Grundsätzlich gibt es bei der Konzeption und beim Bau von Anlagen für die CIP-Reinigung und Desinfektion diverse Anforderungen, die als GMP-Richtlinien (Good Manufacturing Practice) Einzug in diesen Sektor gehalten haben. Je nach Wahl des CIP-Systems (verlorene Reinigung oder Stapel-CIP mit Wiederverwendung der Agenzien) sind unterschiedliche Regelwerke wie z. B. der EG-GMP-Leitfaden zu beachten, um eine sichere Reinigung und Desinfektion gewährleisten zu können. Die Ausführungsanforderungen müssen aufgrund der direkten Verbindungen mit Lebensmittelproduktionsanlagen mindestens denen der zu

reinigenden Anlagen entsprechen. (Bender, 2007) Folgende Anforderungen bestehen in jedem Fall für den Bau von CIP-Anlagen:

- Feste Verbindungen sind lösbaren vorzuziehen, wenn technisch möglich; allgemein sollten Verbindungselemente reduziert bzw. am besten vermieden werden
- Verpflichtende Verwendung von hygienischen Verschraubungen (z. B. Tri-Clamp nach ISO 2853) und Flanschverbindungen (DIN 11864), wo immer möglich (Denk, 2007)
- Die Länge von Anschlussstutzen ist auf ein Minimum zu begrenzen
- „Dead legs", also Toträume, sind zu vermeiden; die Länge von nicht durchströmten Abzweigungen ist kleiner 6-, besser 3mal Nennweite zu halten
- Rohrsysteme und Behälter müssen selbstentleerend ausgeführt sein
- Als Werkstoffe sind bevorzugt Edelstähle zu verwenden (vor allem im Hinblick auf den Ozoneinsatz), Qualitätsstufe AISI 316L bzw. in Deutschland 1.4404 oder 1.4435
- Die Oberflächenrauigkeit der Innenseiten, also der produktberührenden und zu reinigenden und zu desinfizierenden Flächen, muss 0,8 µm unterschreiten
- Die Oberflächenrauigkeit an Schweißnähten sollte durch den Einsatz von Orbitalschweißtechnik auf Ra ≤ 1,6 µm minimiert werden
- Als Dichtungselastomere kommen nur FDA (Food and Drug Administration)-zugelassene Werkstoffe in Frage; ein definierter Anpressdruck ist zwingend erforderlich
- Spaltfreie Ausführung aller Innenteile von Pumpen, vollständige Entleerbarkeit der Pumpen
- Bei unvermeidbaren Spalten sollte das Verhältnis von Länge zu Breite < 1,5 sein
- Messgeräte bzw. –sensoren sollten nach Möglichkeit eingeschweißt werden; ein spalt- und totraumfreie Einbau ist zu gewährleisten
- Die Messgeräte müssen ebenfalls kalibrierbar sein und thermisch entkoppelt sein (Bender, 2007)
- Mindestens erforderlich zur Prozesskontrolle sind folgende Sensoren:
    - Durchflussmessung
    - Druckmessung
    - Temperaturmessung
    - Leitfähigkeitsmessung
    - pH-Messung

Anhand obiger Liste und einer Bestandsaufnahme zur Kategorisierung der Reinigungs- und Desinfektionsaufgabe ist es möglich, eine vom Maschinenbau her beanstandungslose CIP-Desinfektionsanlage zu konzipieren und aufzubauen. Entscheidungskriterien wie die Steuerungsanbindung, der Automatisierungsgrad, die Einhaltung eines Betriebsstandards und das Zurückgreifen auf die bestehende Medienversorgung (Druckluft, Frischwasser, etc.) bestehen für die Detailkonzeption jedoch dennoch.

Des Weiteren gibt es übergeordnete Richtlinien, die sich auf den Bau von wasserfördernden Anlagen beziehen. So sollte die maximale Fließgeschwindigkeit von wasserähnlichen

Substanzen (z. B. wasserbasierten Desinfektionsmitteln) aufgrund des durch Rohrreibung resultierenden Druckverlusts 3 m/s nicht überschreiten, wonach die Rohrleitungsdimension ausgelegt werden muss. Gleichzeitig darf jedoch die Reynoldszahl der Strömung nicht 2320 unterschreiten, besser sogar im Bereich über 10^5 liegen. Als letzte Maxime gilt es, den Druckverlust in der Anlage auf ein technisch tragbares Minimum zu senken, da Energieverluste immer gleichbedeutend mit erhöhten Unterhaltskosten der CIP-Anlage sind. (Bender, 2007)

2.7 Verfahren zur Überprüfung des Entkalkungserfolges und der Elektrodenperformance

Der Grund für die Verkalkung von BDD-Elektroden ist eine lokale, kathodenaffine pH-Erhöhung. Werden die Elektroden dauerhaft (auch im Wechsel) kathodisch verwendet, entsteht einerseits gemäß Gleichung 66 Wasserstoff, andererseits fallen Hydroxidionen an, die die pH-Wertverschiebung bewirken. Dies führt längerfristig zu starken mineralischen (Kalk-)Ablagerungen, die wiederum die Leistungsfähigkeit der Elektrode herabsetzen.

$$2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,OH^- \qquad \text{Gleichung 66}$$

Aus der pH-Änderung resultiert eine Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts in Richtung ausfallender Magnesium und Calcium-Carbonate (s. Gleichung 67, 68 und 69). (Belke, 2010)

$$CO_2 + H_2O \longleftrightarrow [H_2CO_3] \longleftrightarrow H^+ + HCO_3^- \longleftrightarrow 2\,H^+ + CO_3^{2-} \qquad \text{Gleichung 67}$$

$$CO_3^{2-} + Ca^{2+} \longleftrightarrow CaCO_3 \downarrow \qquad \text{Gleichung 68}$$

$$CO_3^{2-} + Mg^{2+} \longleftrightarrow MgCO_3 \downarrow \qquad \text{Gleichung 69}$$

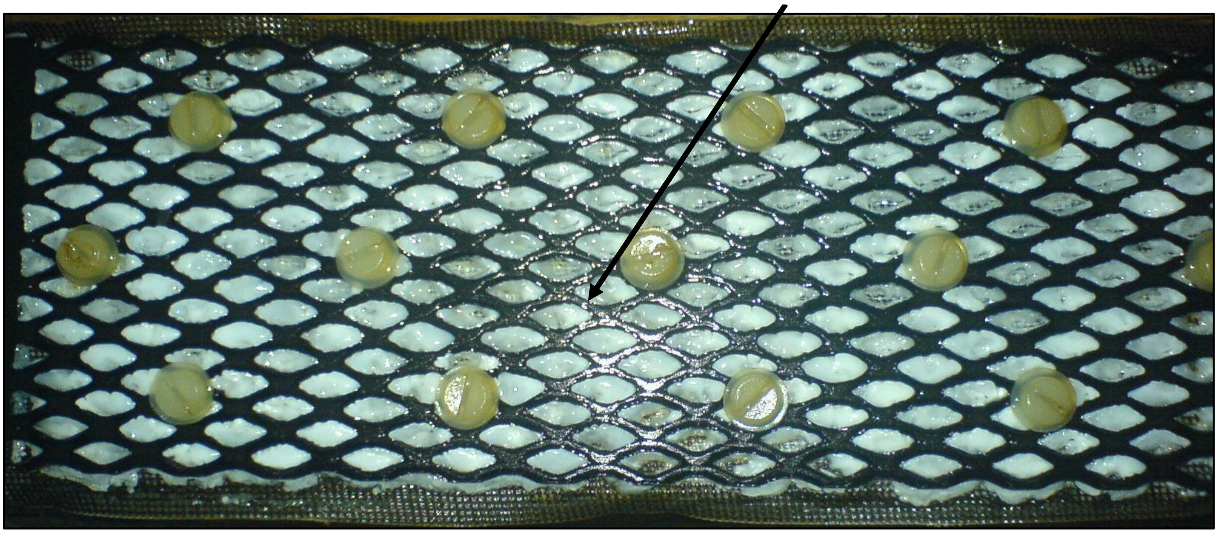


Abbildung 15: Verkalkter Diamant-Elektrodenstack nach längerfristigem Einsatz in hartem Prozesswasser; Kalkablagerungen hauptsächlich in den spitzwinkligen Ecken des Streckgitters und der Membran (Becker, et al., 2008)

In Abbildung 15 sind die vor allem zwischen Elektrode und Feststoffpolymer-Membran vorhandenen Verkalkungen zu sehen. Hauptsächlich treten diese in den spitzwinkligen Ecken des Streckgitters auf, was auf den Mangel hydraulischer Turbulenzen in diesen Bereichen zurückzuführen ist.

Aus der speziellen Geometrie zwischen Streckgitter und Feststoffpolymer resultieren Bereiche höherer Stromdichten und Überspannungen, die als Arbeitszonen bezeichnet werden. Lagern sich die Kalkagglomerate in diesen Bereichen, in denen im Übrigen auch der Hauptteil des Ozons generiert wird, an, kann dies durch die Aufzeichnung der Klemmspannung dokumentiert werden. Dadurch, dass sich der Abstand zwischen den Elektroden und der Membran vergrößert und Kalk mit einer relativ schlechten spezifischen Leitfähigkeit den Gesamtwiderstand des Systems erhöht, steigt gemäß des ohm´schen Gesetzes die Klemmspannung linear dazu an. Einige Beispiele hierzu folgen im Ergebnisteil.

Die Ausfällungen bestehen hauptsächlich aus Calcium- und Magnesiumcarbonat, sowie den Elementen Silizium, Barium und Sauerstoff (s. Abbildung 16). (Becker, et al., 2008)

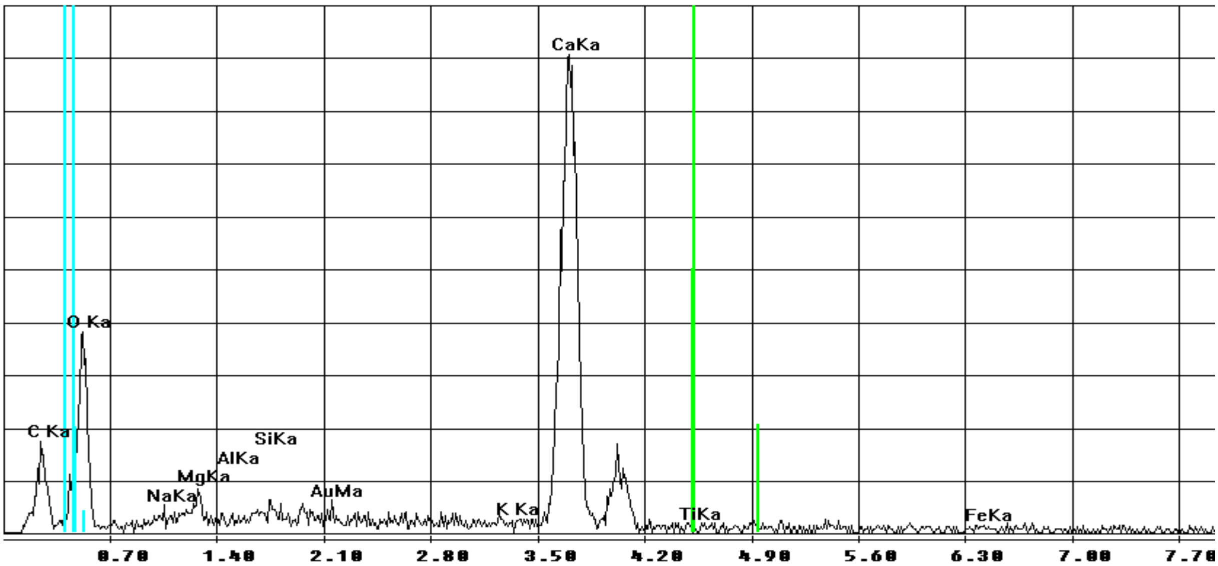


Abbildung 16: Röntgenfluoreszenzanalyse der Ausfällungen an einer BDD-Elektrode (Becker, et al., 2008)

Durch das so genannte Umpolen (= Polarisationswechsel), d. h. die Umkehr des Stromflusses und den damit verbundenen Tausch von Anode und Kathode (s. Material und Methoden) wird die vorherige Kathodenumgebung lokal „angesäuert“, was keine weitere Anlagerung von Härtebildern und wegen der Abstoßung gleichgerichter Ladungen eine „Absprengung“ der angelagerten Härtebildner zur Folge hat. Dieser Vorgang wird je nach Wasserhärte bzw. –leitfähigkeit in Zeitabständen von 2 Minuten bis 24 Stunden (in gewöhnlichem Leitungswasser in der Regel 4 Minuten) durchgeführt, was jedoch nur teilweise zu einem zufriedenstellenden Ergebnis, also einer ausreichend langen Betriebsdauer der Elektroden ohne Verkalkungs- bzw. Verschleißerscheinungen führt. Es ist erwiesen, dass die Kalkablagerungen durch die zyklischen Umpolungen nicht vollständig aufgelöst werden, sodass die zurückbleibenden Mineralstrukturen immer wieder als Kristallisationskeime für weitere Kalkablagerungen wirken können. Ein ähnlicher Mechanismus wird für den Polarisationswechsel von DSA-Elektroden-Stacks bei der elektrochemischen Hypochlorit-Herstellung beschrieben. (Kraft, et al., 1999) Zusätzlich ist die Migration der Härtebildner in

die Feststoffpolymermembran nicht vollständig eliminierbar, was diese durch die Kationeneinlagerung zunehmend verspröden lässt. (Hampel, et al., 2005)

In Abbildung 17 sind deutlich die kristallinen Formen des Kalkes in der Raster-Elektronen-Mikroskopaufnahme zu erkennen. Beachtlich ist hierbei auch die Größe von bis zu 100 µm, was einer immensen Vergröberung der ursprünglich molekularen Härtebildner-Fraktionen entspricht. Durch die Anlagerung und das spätere Abplatzen dieser Agglomerate bei der Umpolung erfolgt eine Vergröberung des Dispersitätsgrades, d. h., dass die Partikel in ihrer Gesamtheit an Volumen zunehmen. Dementsprechend wird die spezifische Oberfläche der Partikel geringer, was eine erneute Lösung der Carbonate im Wasser verzögern oder, z. B. bei einer nachgeschalteten Filterapparatur, zum Teil verhindern kann. (Sommer, 1992) In Abbildung 18 sieht man eine REM-Aufnahme der Kalkanlagerungen direkt an einer BDD, die hauptsächlich Calcium-beinhaltenden Kalkpartikel befinden sich noch in der Größenordnung von 2 µm.

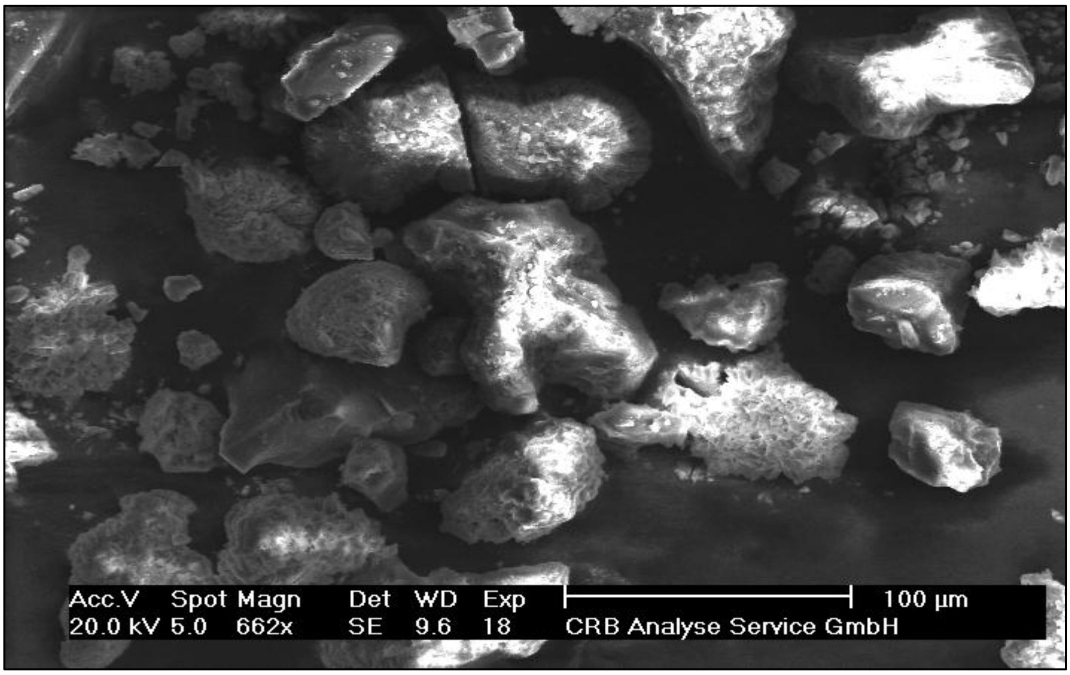


Abbildung 17: REM-Aufnahme von Kalkagglomeraten (Becker, et al., 2008)

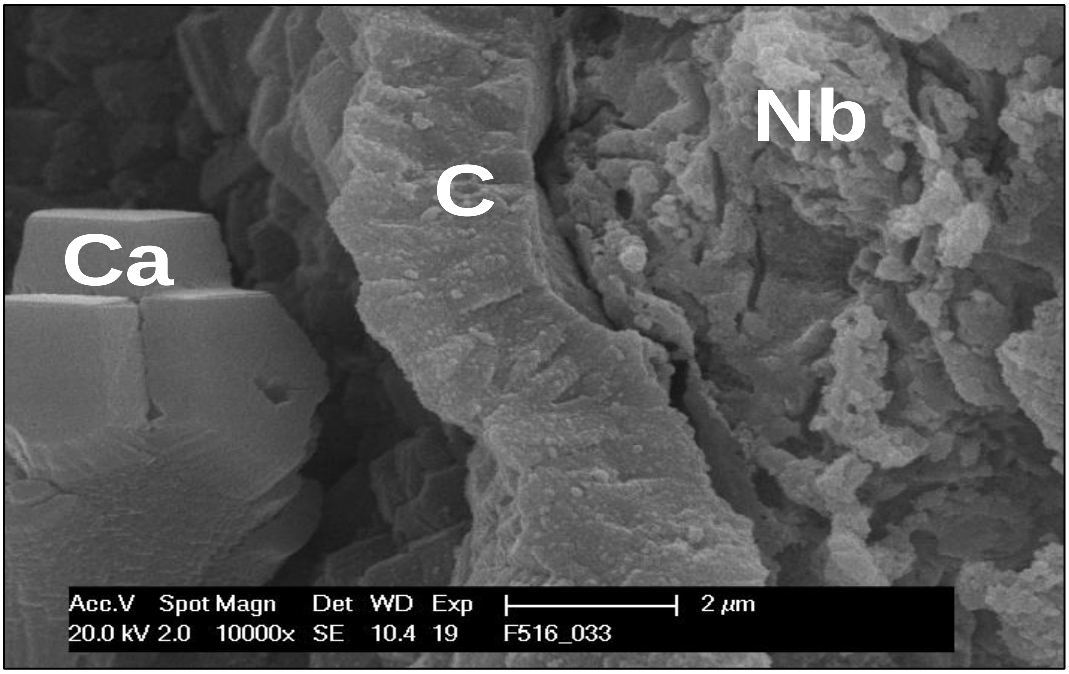


Abbildung 18: REM-Aufnahme einer verkalkten Elektrode (Mangold, et al., 2011)

Hartes Wasser begünstigt nicht nur die Bildung von Kalkablagerungen auf den Elektroden, Carbonate und Hydrogencarbonate vermindern zudem Entkeimungsleistung. Die von BDD-Elektroden ausgehende desinfizierende Wirkung beruht bekanntlich nicht nur auf der direkten Reaktion von Ozon, sondern auch auf der Bildung der Hydroxyl-Radikale, die sowohl anodisch als Vorstufe, als auch beim Zerfall von Ozon entstehen. Hydrogencarbonat- (Gleichung 70) und Carbonat-Ionen (Gleichung 71) wirken als sogenannte Radikalfänger für zumindest einen Teil der gerade erst generierten Hydroxyl-Radikale und vermindern somit die Desinfektionsleistung der Elektroden. (Kraft, et al., 1999) (Hoigné, et al., 1977)

$$OH\bullet + HCO_3^- \longrightarrow OH^- + HCO_3\bullet \qquad \text{Gleichung 70}$$

$$OH\bullet + CO_3^{2-} \longrightarrow OH^- + CO_3^-\bullet \qquad \text{Gleichung 71}$$

Die Festlegung von definierten Polarisationsroutinen, also symmetrischen (beide Elektrodenseiten gleichberechtigt) und asymmetrischen zeitlichen Abständen zwischen den Umpolungen kann die Elektrodenleistung über ein bestimmtes zeitliches Intervall aufrechterhalten. Nach Ablauf dieser Frist, die an der Klemmspannung festgemacht wird, soll die Behandlung des Elektrodenstacks mittels organischer oder mineralischer Säuren Abhilfe schaffen und den Grundzustand der Elektrode wiederherstellen. Die exakte Vorgehensweise wird vor den Ergebnissen dargestellt und basiert auf der Einführung eines exakt festgelegten Leistungstests, der einen Überblick über die Elektrodenperformance gibt.

Leistungstest zur Ermittlung der Elektrodenperformance

Bei einem sog. Leistungstest wird die Ozonleistung in Abhängigkeit von der angelegten Stromstärke bestimmt. Dazu wird der Elektrodenstack, egal welcher Herkunft oder welcher Leistungsfähigkeit, mit Gleichströmen unterschiedlicher Höhe polarisiert und in einem bestimmten Intervall wird zwischen Anode und Kathode umgepolt, so dass bei jeder Stromstärke sowohl die rechte BDD-Elektrode als auch die linke BDD-Elektrode als Anode verwendet wird. Überdies erfolgt die Probenahme, unabhängig vom Umpolintervall, nach

einer Einlaufphase von mindestens 2 Umpolungen, jeweils gegen Ende der darauffolgenden Intervalle. Das bedeutet, dass jede Elektrode vor der Probenahme mindestens einmal als Kathode und einmal als Anode polarisiert wurde. Der Leistungstest erfolgt für beide Seiten der Elektrodenpaare des BDD-Stacks, d. h. es wird zunächst eine Probe während der anodischen Polarisierung der rechten Seite des Stacks gezogen, dann, nach erfolgter Umpolung, während der anodischen Polarisierung der linken Seite des Stacks polarisiert wird.

Der Probezug erfolgt eine Minute vor der jeweils nächsten Umpolung, 20 Sekunden vor der Probenahme wird der Entnahmehahn geöffnet, um etwas Wasser vorlaufen zu lassen. Die Leistungstests werden bei einem Druck von 0,2 – 0,5 bar gegenüber dem Außendruck, bei unterschiedlichen Volumenströmen und meist bei Raumtemperatur in Leitungswasser durchgeführt.

Durch die Dokumentation aller notwendigen Parameter lassen sich zudem Ozonleistung, Stromausbeute und Ozoneffizienz berechnen. Die Auftragung erfolgt dann wiederum, je nach Bedarf, gegen die hydraulischen Parameter wie Volumenstrom oder Reynoldszahl.

3. Material und Methoden

3.1 Diamantbeschichtete Elektroden (BDD) mit Herstellungsprozess

Die DIACHEM®-BDD-Elektrode bzw. der BDD-Elektrodenstack (entspricht mehreren Elektroden als Einheit) der CONDIAS GmbH Itzehoe bildet das Herzstück des Ozonreaktors. An ihr laufen die elektrochemischen Prozesse, die im Theorieteil bereits vorgestellt wurden, ab. Im Folgenden wird nun auf die Herstellung der diamantbeschichteten Elektroden und deren Herstellungsprozess bis zur Stapelung zu einem so genannten Elektrodenstack eingegangen. [alles folgende (Trepte, 2011)]

Das Ausgangsmaterial für die Elektroden ist ein eigens konstruiertes Streckgitter aus dem Halbmetall Niob, das durch Perforation eines Niobblechs bestimmter Dicke und das Ziehen dieser Löcher bis zur finalen Rautenform entstehen. Daraufhin erfolgt das Walzen dieses Streckgitters, bis ein gewisser Auflagewinkel zur Membran entstehen kann, der sich im Optimalfall an der späteren Wasserqualität orientiert. Als nächstes werden die so genannten Stromfahnen angeschweißt, die den Stromübergang auf die Verbindungsschrauben und die Titandurchführungen ermöglicht. Um einem Verzug der Einzelelektroden entgegenzuwirken, werden die fertig geschweißten und geschliffenen Platten vorgeglüht, um intrinsische Spannungen zu lösen; in der Metallurgie spricht man vom „Spannungsarm-Glühen“; die Kombination aus Zeit und Temperatur sorgt für eine komplette Entspannung des Werkstücks. Der letzte Punkt bedeutet für die Reaktorfertigung seitens ESH, dass nur mit minimalen Fehlmaßen gerechnet werden muss, die über eine spätere, relativ freie Aufhängung des Stacks ausgeklammert werden können.

Je nach Werkstück und Beschichtungsziel werden bei der Condias GmbH verschiedene Fertigungsabläufe realisiert. Im Folgenden wird nur auf den Standardfertigungsablauf der CONDIAPURE®-BDD-Elektroden eingegangen, die bei der in-situ-Ozongenerierung Einsatz finden. Um undefinierten Oberflächen und etwaigen Auswirkungen auf die Beschichtungshomogenität entgegenwirken zu können, müssen immer die Aufbereitungsschritte Aufrauen – Reinigen – Chemisch Aufrauen – Abscheiden mit zum Teil sich wiederholender Abfolge der Aufrau- und Reinigungssequenz eingehalten werden.

Aufrauen

Zur ersten Definition der Oberflächen und zur groben Abreinigung des Substrats wird nach Anlieferung eine Sandstrahlung mit den variablen Parametern Strahlmittel (hauptsächlich Siliciumcarbid), Körnung des Strahlmittels, Fluss des Strahlmittels, Druck der Sandstrahlung, Düsenbohrungsdurchmesser und Abstand zum Werkstück durchgeführt. Nach einem streng überwachten Arbeitsplan werden obige Parameter für jedes Werkstück einzeln fixiert und gemäß ca. 10 verschiedenen „Rezepten“ (Verfahrensanweisungen) die applikationsbezogen optimale Beschaffenheit gewährleistet. Als qualitätskontrollierende Maßnahmen werden bei der Aufrauhung Oberflächenrauigkeitsmessungen mittels Radiologie und β-Rückstreuungsmethode durchgeführt. Eine statistische Prozesskontrolle (SPC) erfolgt laufend, um eventuelle Ausreißer in Bezug auf die Oberflächenrauigkeit sofort detektieren zu können.

Reinigung

Mithilfe eines handelsüblichen Hochdruckreinigers wird die erste tatsächliche Reinigungsstufe durchgeführt, um grobe Verunreinigungen zu beseitigen. Aufgrund mikroskopischer Verunreinigungen werden die Werkstücke in einem zweiten Schritt mittels Ultraschall behandelt. Bei dieser Ultraschallreinigung können alkalische und zum Teil auch saure Reinigungsmittel zum Einsatz kommen, um eventuell anhaftende organische Bestandteile abzulösen; ohne organische Rückstände kann dieser Reinigungsschritt entfallen. Werden Reinigungsmittel genutzt, wird in einem separaten Ultraschallbad die Reinheit des Werkstückes sichergestellt; hierin befindet sich ausschließlich vollentsalztes Wasser. Jeglicher Rückstand kann bei der späteren Beschichtung Einflüsse auf das Interface haben und somit die Stabilität des Systems Diamant – Niobcarbid – Niob negativ beeinflussen.

Chemische Aufrauung

Überschüssiges Material (z. B. durch das Sandstrahlen im Substrat eingelagertes Siliciumcarbid) wird je nach Anforderung in einem Mineralsäurebad weggeätzt. Die durch die vorhergehenden Aufbereitungsschritte gelockerten Materialüberschüsse werden ebenfalls durch die Behandlung mit der Mineralsäure entfernt. Erst nach dieser chemischen Behandlung können die Werkstücke der Diamantbeschichtung („Anzüchtung“) zugeführt werden.

Anzüchtung und Besonderheiten der HF-CVD-Anlagen der Condias GmbH

In den HF-CVD-Anlagen (Hot Filament Chemical Vapour Deposition) werden stromdurchflossene Wolframdrähte auf hohe Temperaturen gebracht, die dann ihrerseits eine teilweise Abscheidung eines oder mehrerer am Substrat vorbeigeführter Speisegase auf selbigem bewirken. Es kann durch die hohen Temperaturen entweder zu chemischen Reaktionen zwischen den zugeführten Substanzen oder zur Zersetzung und anschließenden Abscheidung der Verbindungen als feste Produkte kommen. Nicht in Reaktionen involvierte Substanzen müssen wieder abgeführt werden. Das HF-CVD-Verfahren wird hauptsächlich in der Halbleiterindustrie angewendet. (Ullmann, 1976) (Choy, 2003)

Das Speisegas besteht zu einem hohen Prozentsatz aus Wasserstoff; daneben bildet Methan, aus dem sich später der Diamant entwickelt, eine weitere Komponente (1 – 2 Vol.-%); als zusätzlicher Bestandteil, der in der späteren Diamantschicht für die Leitfähigkeit sorgt, ist Bor, das mit einem Anteil von 0,2 – 0,3 Vol.-% im Speisegas vorhanden.

In der späteren Diamantschicht finden sich zu über 99,999 % sp^3-hybridisierte Kohlenstoffatome, der restliche Massen- und Volumenanteil entfällt auf das Bor. Bei einer Temperatur von ca. 700 °C, die über Wärmebildkameras überprüft wird, scheiden sich eben aktivierte Methylradikale aus dem Speisegas ab und wachsen als Diamantschicht zeitproportional auf der Oberfläche des Werkstücks an. Eine vorherige Bekeimung, also die Aufbringung von Kristallisationskeimen ist zur Erzeugung einer homogenen Schicht zwingend erforderlich. (Bronkhorst Mättig GmbH, 2009)

Wichtig für den gesamten Prozess ist die exakte Abstimmung der Abstände der einzelnen Wolframdrähte und vor allem der Abstand der Wolframdrähte zur zu beschichtenden Oberfläche; werden diese Abstände zu groß gewählt, resultieren Temperaturschwankungen bzw. die Aktivierung der Methylradikale bleibt ungenutzt; bei zu geringen Abständen resultiert, genau wie bei zu großen, eine inhomogene Diamantschicht; zusätzlich kann es zu

Energieüberschüssen kommen, die eine erhöhte Temperatur und dementsprechend den völligen Funktionalitätsverlusts des Verfahrens verursachen können.

Der gesamte Prozess findet unter Vakuum statt, der Druck im Inneren der Kammer beläuft sich auf 20 – 200 mbar Gesamtdruck.

Beide derzeit bei CONDIAS GmbH installierten HF-CVD-Anlagen sind absolut modular aufgebaut; an einer Vakuumschleuse, die durch ein Doppelkammersystem eine Befüllung der Reaktorvor- (bestückt mit einem Roboterarm zur exakten Positionierung des Substrats) und –hauptkammer auch während laufender Prozesse zulässt, können je bis zu 3 Produktionseinheiten angebracht werden. Pro Produktionskammer können bis zu 0,5 m^2 Substrat beschichtet werden; nachdem alle drei Module potentiell parallel betrieben werden können, resultiert eine gleichzeitig zu beschichtende Fläche von 1,5 m^2, was gegenüber Marktbegleitern ein noch herausragenderes Merkmal ist als die 0,5 m^2 Einzelmodulleistung, aus der bereits der Anlagenname „CVDiamondXXL“ entstand.

Die Kühlung der Reaktoren gegen Ende der Behandlung und zur Vergleichmäßigung und Einstellung der Temperatur wird über offene Gegenstromkühltürme realisiert; hier verdunstet permanent ein Teil des Umlaufvolumenstroms und kühlt den sekundären Kreislauf, der wiederum Energie in einem Wärmetausch aus dem Primärsystem aufnehmen kann.

Die immensen Stromaufnahmen sind mit einer gewissen Unsicherheit verbunden; bei Stromausfällen im Sekundenbereich ist es der SPS-gesteuerten Anlage möglich, die Energieversorgung aufrechtzuerhalten, bei längerfristigen Energieschwankungen oder –vakanzen muss der Prozess unterbrochen werden; das Substrat kann nach Begutachtung jedoch neu beschichtet werden, insofern die Schichtdicke und –beschaffenheit noch nicht ausreichend ist; damit beginnt der Prozess der Anzüchtung von Neuem.

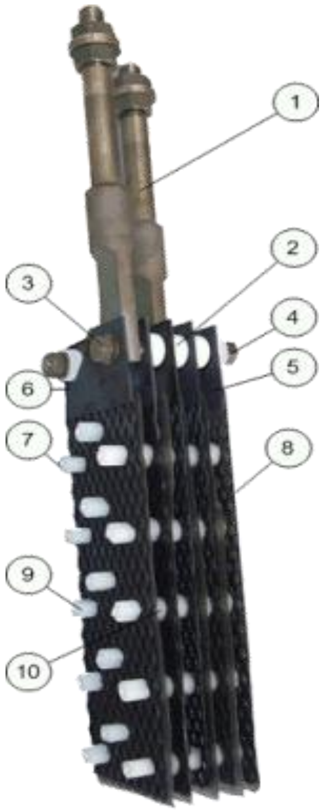
Die Technologie stellt das Ergebnis der damaligen Forschungsarbeit beim Fraunhofer IST (Braunschweig) dar und wurde bei der Ausgründung von der CONDIAS GmbH übernommen.

Endfertigung / Stackbau

Die Endfertigung der sog. Stacks wird je nach Bedarf direkt nach der Anzüchtung oder auch nach beliebiger Lagerung der fertig beschichteten Einzelplatten durchgeführt. Die Lagerzeit der Elektroden ist momentan unbegrenzt und hat gemäß derzeitiger Einschätzung keinerlei Auswirkung auf die resultierende Performance.

Die „Sandwichbauweise“ (Elektrode – Feststoffelektrolyt – Elektrode) ist normiert, sodass die Händigkeit eines Stacks (Möglichkeit der verschiedenen Orientierung von Einzelelektroden) keine Rolle für den Einbau in standardisierte Elektrolysezellen spielt. Die Stromdurchführungen, die letztlich als Befestigung für die von der Stromquelle und dem Umpolschütz kommenden Kabelschuhe dienen und den Stromfluss überhaupt ermöglichen, bestehen gänzlich aus Titan Grade 2 und werden mittels Titanschrauben, Abstandshülsen und Gegenmuttern (s. Abbildung 19) fixiert.

Zusätzlich sind für die mechanische Stabilität Bohrungen im Streckmetall vorhanden, die eine Verschraubung der einzelnen Partitionen mit Gewindebolzen, Abstandshaltern und außenstehenden Muttern aus PVDF erlauben.



(1) Stromdurchführungen (elektrischer Anschluss, Titan)
(2) Abstandshülsen (Titan)
(3) Verbindungsschrauben (Titan)
(4) Gegenmutter (Titan)
(5) DIACHEM® -Diamantanode
(6) DIACHEM® -Diamantkathode
(7) PVDF-Gewindestangen
(8) Nafion®-Membran
(9) PVDF-Gegenmutter
(10) Abstandshülsen (PVDF)

Abbildung 19: Darstellung des grundliegenden Aufbaus des DIACHEM®-Elektrodenstacks (5 parallele Elektroden) (Hampel, et al., 2005)

Wie in der Abbildung 19 zu sehen ist, besteht der gezeigte Stack aus 5 parallel zueinander angeordneten Plattenelektroden, jede von ihnen mit einer Diamantanode und –kathode, zwischen denen sich die Nafion®-Membran, bestehend aus einer speziellen Form von PTFE, als Elektrolyt befindet. Die Anode, die zuständig für die Ozonproduktion ist, hat jeweils einen Flächeninhalt von 146 cm^2. Die Nominalleistung eines solchen Elektrodenstacks in Reinstwasser ist mit 1 g pro 20 Ah festgelegt; 5 parallele Elektroden entsprechen 5 g/h, also 100 A maximaler Strombeaufschlagung. (Hampel, et al., 2005)

Qualitätsmanagement

Neben den bereits erwähnten Oberflächenrauigkeitsmessungen nach der Sandstrahlung gibt es weitere qualitätssichernde Maßnahmen, die in diversen Produktionsschritten ergriffen werden:

- Schichtdickenmessung über β-Rückstreuung
- Wägungen mit z. T. Korrelation zur Schichtdicke (es wird kein Gewicht mehr nach der chemischen Aufrauung verloren, nur hinzugewonnen)
- Mikroskopische Untersuchungen (REM), um das Rauigkeitsprofil näher definieren und eventuelle Defektstellen detektieren zu können

In Abbildung 20 sieht man die schematische Darstellung einer einzelnen Diamantelektrode und deren Edukt- und Produktströme. Im nächsten Kapitel wird näher auf den Einbau der Elektroden in die Reaktoren eingegangen.

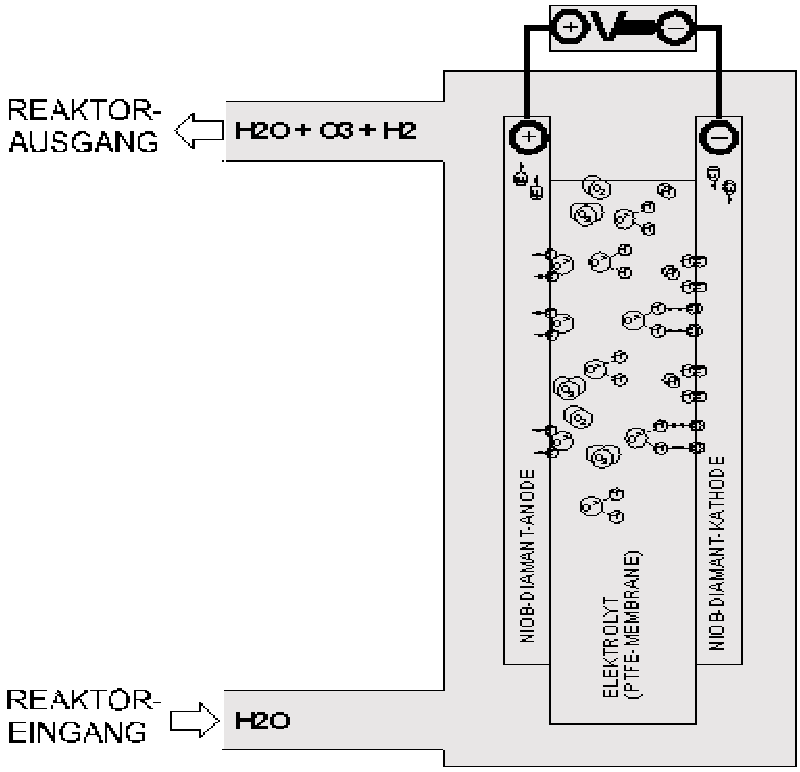


Abbildung 20: Darstellung eines Einzel-Elektrodenpaares mit Edukt- und Produktstrom (Fottner, 2006)

3.2 Reaktorgeometrie

Darstellung und Charakteristik früherer Geometrien

Vor Beginn der hydraulischen Optimierungen auf Laborebene (s. Punkt 4.2) wurden bereits diverse Anläufe getätigt, eine adäquate Reaktorgeometrie zur Implementierung von BDD-Elektroden zu konzipieren. Alle diese Vorläufer hatten folgende Gemeinsamkeiten:

- Materialien: Edelstahl 1.4404, PVDF, EPDM
- Maximaldruck: 10 bar
- Maximaltemperatur: 35 °C, Heißwasser- und Dampfbeaufschlagung in Einzelfällen
- Über Tri-Clamp-Stutzen integrierter Temperatursensor (Pt100, Systemschutz, s. Abbildung 21, blau)
- Strömungswächter direkt vor oder nach der Elektrolysezelle (Systemschutz)

Rundreaktor ohne Einbauten

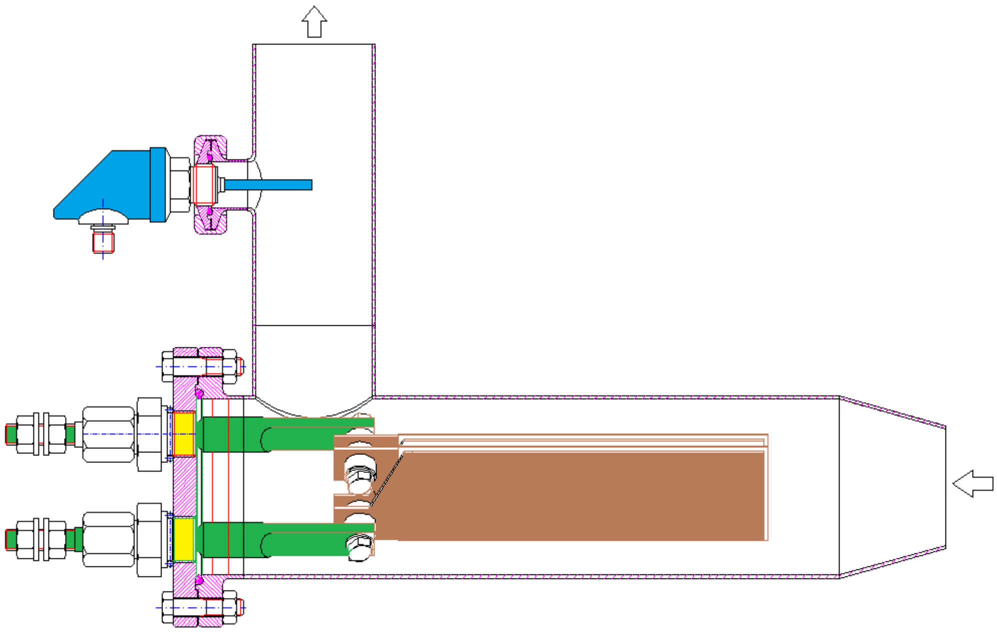


Abbildung 21: Rundreaktor, erste Reaktorgeneration

Der erste Reaktor im Feld war ein Rundreaktor, gänzlich ohne Einbauten. Die Anströmung erfolgte hier frontal auf die Kanten der Elektrodenplatten (in Abbildung 21 braun). Durch die frontale Anströmung und eine ungenügende mechanische Stabilität infolge fehlender Fixierung wurden die Elektrodenplatten zum Schwingen angeregt. Diese Schwingungen verursachten (Mikro-)Risse an den Schweißnähten der Elektroden. Der Deckelflansch des Reaktors bestand aus Edelstahl, was die elektrische Isolierung und die Abdichtung der Stromdurchführungen (grün) über Stopfbuchsen (gelb) notwendig machte, die aufgrund der aufwändigen Geometrie hochpreisig waren. Weiter konnte eine sog. Wasserstoffversprödung beobachtet werden. Diese Form der Bauteilschwächung wird durch lange Wasserstoffverweilzeiten in Verbindung mit hohen Wasserstoffkonzentrationen im Fluid oder auch gasförmigen Wasserstoff hervorgerufen. Die Ursachen dafür lagen an der konstruktiv bedingten ungünstigen Gasabführung, Gas konnte sich im Bereich Übergang Stopfbuchse-Stromfahne sammeln. Die Leistungsfähigkeit dieser Elektrolysezelle blieb ebenfalls hinter den ursprünglichen Erwartungen zurück.

Rechteckreaktor

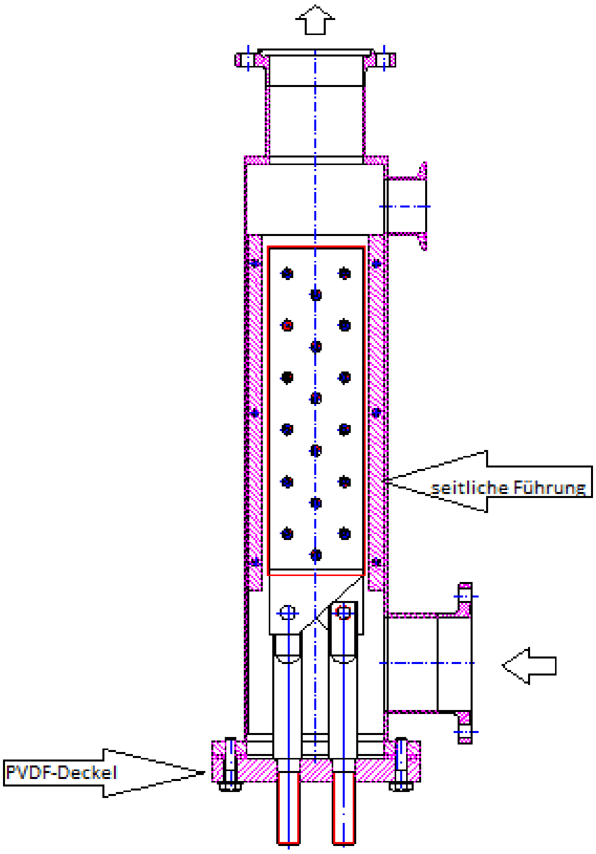


Abbildung 22: Rechteckreaktor, zweite Reaktorgeneration

Im Vergleich zur Vorserie wurde der Elektrodenstack bei der folgenden Rechteckvariante (s. Abbildung 22) im Gehäuse durch seitliche Führungselemente fixiert. Eigenschwingungen konnten dadurch annähernd komplett unterbunden werden. Der Gehäusedeckel besteht bei dieser zweiten Serie aus PVDF, was die Abdichtung der Stromfahnen mittels einfacher und kostengünstiger Dichtungen aus EPDM ermöglichte. Die Gasabfuhr wurde durch senkrechte Installation gewährleistet. Die Anordnung des Elektrodenpaketes im Reaktorgehäuse ist durch die Fixierung nun in x-und y-Richtung definiert und macht damit einen eventuellen Wechsel der gesamten Elektrolysezelle besser plan- und durchführbar; die Demontage des Reaktors wurde deswegen durch verschraubte Flanschanschlüsse erleichtert. Des Weiteren konnte die Leistungsfähigkeit und Effizienz im Vergleich zum Vorgängermodell gesteigert werden.

Trotz dieser geometrischen Optimierungen kam es jedoch bei der Montage zu Schwierigkeiten mit der Passgenauigkeit. Zusätzlich konnte die Druckstabilität aufgrund des rechteckigen Gehäuses nur durch Verstärkungsrippen (in der Abbildung 22 nicht eingezeichnet) sichergestellt werden, was in Summe zu einem deutlich erhöhten Produktionsaufwand führte. Optisch konnte der Rechteckreaktor nicht an das hochwertige Erscheinungsbild des Vorgängermodells anknüpfen.

Rundreaktor mit Inliner

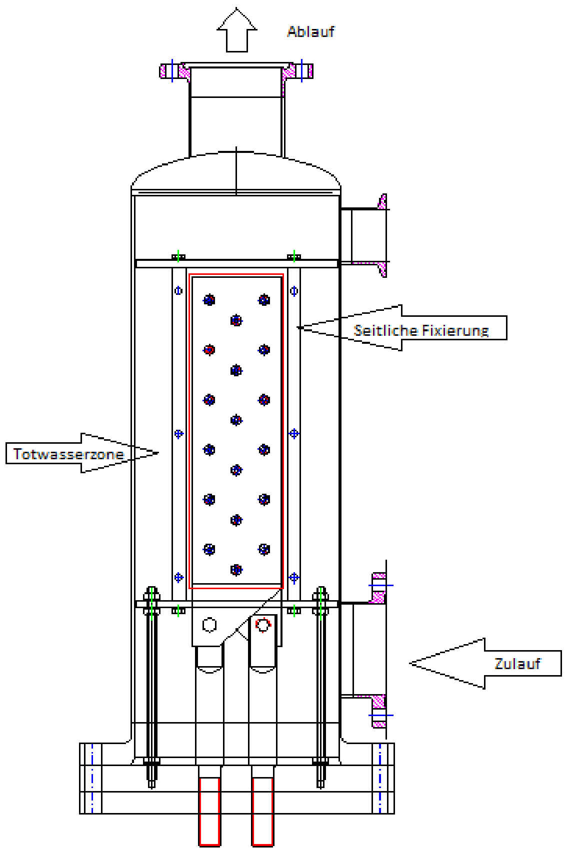


Abbildung 23: Rundreaktor mit Inliner, dritte Reaktorgeneration

Die Druckstabilität konnte bei dieser dritten Reaktorgeneration (s. Abbildung 23) durch die Rückkehr zur Verwendung eines zylindrischen Gehäuses verbessert werden. Der Inliner zur Fixierung der Elektroden führte zu einer gewissen Flexibilität bei der Anpassung an das Gehäuse. Das optische Erscheinungsbild wurde wiederum deutlich aufgewertet.

Die Verwendung des Inliners setzte den Selbstreinigungseffekt des Reaktors herab, da sich durch das neue Konzept eine Totwasserzone im Außenbereich des Inliners ergab. Diese Zone ist mit Wasser gefüllt und bietet somit Raum für mikrobiologischen Befall. Folglich musste die Totwasserzone über Bohrungen hydraulisch mit dem Elektrodenraum verbunden werden, woraus wiederum ein erhöhter Strömungswiderstand resultierte. Die Passgenauigkeit entsprach trotz des flexiblen Inliners noch nicht den Erwartungen. Das Montieren und Demontieren des Rundreaktors mit Inliner war aufgrund zahlreicher Verschraubungen aufwendig und kompliziert. Diese Variante war nochmals hochpreisiger als der rechteckige Vorläufer.

Alle bisher beschriebenen Reaktorgeometrien wurden ohne die Beachtung hydraulischer Gesetzmäßigkeiten und zur Lösung eher mechanischer Probleme konzipiert. Durch den Rückschritt auf die Laborebene konnten diverse Auslegungskriterien für das Konzept eines optimalen Reaktorgehäuses gesammelt werden, um diese dann wiederum unbefangen auf die Praxis zu übertragen. Im Zuge dieser Untersuchung wurde gleichzeitig die Performance früherer Geometrien überprüft. (s. Punkt 4.1).

Berechnung üblicher Strömungsgeschwindigkeiten

Um sowohl bei den oben dargestellten Reaktorgeometrien, als auch bei optimierten Varianten einen Einblick in die hydraulischen Verhältnisse zu erhalten, ist in jedem Fall die Berechnung der freien Durchgangsfläche notwendig. Diese kann entweder durch Berechnung und Addition bzw. Subtraktion der Einzelflächen oder durch die Verwendung eines CAD-Programmes möglich. Beispielhaft werden diese beiden Varianten in den nachfolgenden Tabellen aufgezeigt.

Tabelle 14 und 15: Berechnung der freien Durchgangsfläche bei gängigen Stackgrößen durch Berechnung der Einzelflächen

4 g/h Nominalleistung	
Länge Reaktor	96 mm
Breite Reaktor	76 mm
Fläche Reaktor	7296 mm²
Anzahl PVDF-Verschraubungen	3
Fläche PVDF-Schrauben	558 mm²
Anzahl Plattenelektroden	4
Fläche Elektroden	929 mm²
Anzahl Abstandshülsen	9
Fläche Abstandshülsen	956 mm²
Fläche Inliner	2722 mm²
Seitliches Spiel	456 mm²
Freie Durchgangsfläche	2131 mm²

6 g/h Nominalleistung	
Länge Reaktor	96 mm
Breite Reaktor	96 mm
Fläche Reaktor	9216 mm²
Anzahl PVDF-Verschraubungen	3
Fläche PVDF-Schrauben	558 mm²
Anzahl Plattenelektroden	6
Fläche Elektroden	1394 mm²
Anzahl Abstandshülsen	15
Fläche Abstandshülsen	1593 mm²
Fläche Inliner	3067 mm²
Seitliches Spiel	191 mm²
Freie Durchgangsfläche	2604 mm²

Tabelle 16: Berechnung der freien Durchgangsfläche bei gängigen Stackgrößen bei Verwendung von Polylinien

Stackgröße:	**4 g**	**6 g**
Fläche(n) [mm²]	6048	8256
Gesamtfläche Rohr	648	786
(+)		
mittlere Quadranten	3 x 256	5 x 256
(+)		
untere/obere Polylinie	2 x 440,68	2 x 630,21
(+)		
seitliche Polylinien	2 x 219,72	3 x 219,72
Gesamt	*2736,8*	*3765,86*

Anhand der ermittelten Durchgangflächen lassen sich Größen wie die Reynoldszahl einführen (s. 3.4). Die Berechnung dieser dimensionslosen Kennzahl erfolgt über die Strömungsgeschwindigkeit, die im Mittel bei einer beliebigen Querschnittsfläche der Fließgeschwindigkeit in einem Rohr mit einem aus vorliegender Fläche berechneten Durchmesser entspricht. Eine exakte Definition der Reynoldszahl bzw. Turbulenz, v. a. in

Elektrodennähe ist aufgrund des Vorliegens eines Zweiphasen-Gemischs und diversen zusätzlichen strömungsbeeinflussenden Faktoren nicht möglich. Dennoch gibt die Methodik eine Tendenz wider.

3.3 Analytik

3.3.1 Ozonanalytik und Photometrie

Als Grundlage für die Ozonmessung mittels Indigocarmin und DPD-Methode dient die Spektralphotometrie. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt hierbei mittels Photometer, in welchem gemessen wird, in welchem Maß die Intensität eines Lichtstrahls durch die Adsorption dieser Strahlung geschwächt wird. Als Messsignal wird die Extinktion verwendet, welche linear zur Konzentration des zu messenden Stoffes, der optischen Weglänge und dem Extinktionskoeffizienten ist. Sie ist das Maß für die Abschwächung einer Strahlung in einem Medium und wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz (s. Gleichung 72) beschrieben: (SWAN Analytics, 2006) (Macherey-Nagel GmbH, 2006)

$$E = -\lg (I/I_0) = c \cdot d \cdot \varepsilon = -\lg T \qquad \text{Gleichung 72}$$

Mit:

E = Extinktion (Absorption bei einer gewissen Wellenlänge), dimensionslos
I = Intensität des transmittierten Lichts [W/m^2]
I_0 = Intensität des eingestrahlten Lichts [W/m^2]
c = Konzentration des absorbierenden Stoffs im Substrat [mol/l]
d = Schichtdicke des Behältnisses, gleichbedeutend mit Weglänge des Lichts im Fluid [m]
ε = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient bei einer gewissen Wellenlänge [l/mol]
T = Transmission (SWAN Analytics, 2006)

Dieses Gesetz ist die Grundlage für alle spektralphotometrischen Messungen.

Die definierte Entfärbung des Dinatriumsalzes der Indigo-5,5´-disulfonsäure (s. Abbildung 24, (a)) als indirekte Messung dient als Referenz zur Ozonbestimmung. Die Detektionsmethode lehnt sich an die DIN-ISO 8036-1 an und wurde bereits 1988 vom Komitee für Standardmethoden zur Überprüfung von Wasser und Abwasser zugelassen. (Condias GmbH, 2006) (Kim, et al., 1999)

Die Eigenschaften des Indigocarminmoleküls sind zusammengefasst: (Grosjean, et al., 1988) (Condias GmbH, 2006) (Bader, et al., 1981)

- Chemisch: 5,5'-Indogodisulfonsäure-Dinatriumsalz
- hauptsächlich als blauer Farbstoff für Textilien und Lebensmittel (E 132) verwendet
- Summenformel: $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$
- Molares Gewicht: 466 g/mol
- Tiefblaue kristalline Struktur
- Wasserlöslichkeit bis 10 g/l
- Absorptionsmaximum: l_{max} = 609 nm
- Molarer dekadischer Extinktionskoeffizient: ε = 20000 l/mol
- Stöchiometrisches Umsetzungsverhältnis Ozon / Indigocarmin = 1 / 1 (pH < 4)

Indigocarmin wird bei der Ozonkonzentrationsbestimmung wegen der ozonspezifischen Oxidierbarkeit und aufgrund seiner gesundheitlichen Unbedenklichkeit als Lebensmittelfarbstoff verwendet. (Roempp Online Datenbank, 2011) Abbildung 24 zeigt die Reaktion des Indigocarmins mit Ozon. Das Ozonmolekül greift an der zentralen (und für die Blaufärbung hauptverantwortlichen) Doppelbindung an (a), bildet durch Oxidation ein Primärozonid (b), aus dem wiederum durch Umlagerungen das Sekundärozonid (c) hervorgeht, und reagiert über Zwischenprodukte mit sehr kurzer Lebensdauer (d) zum farblos-gelben Keton Isatin und zum farblosen Isatosäureanhydrid (e) ab. Über die Extinktionsminderung der Indigocarmin-Lösung gegenüber einer Referenzlösung (ohne Ozoneinwirkung) kann auf die Konzentration des Ozons im Wasser geschlossen werden. (Grosjean, et al., 1988)

Die Vorbereitung der Reagenzien ist für die Referenzlösung und die Messlösung gleich. 1 ml einer 1-mmolaren Indigocarmin-Stammlösung und 5 ml einer ca. 0,7-molaren Phosphorsäure werden in 100-ml-Messkolben vorgelegt und gewogen (mind. 1 Nachkommastelle erforderlich). Danach wird der Messkolben für die Referenzlösung mit voll entsalztem Wasser bis zum Eichstrich aufgefüllt. Die Messkolben für die Messlösung werden direkt am Probehahn so lange mit ozonisiertem Wasser befüllt, bis noch eine deutliche Blaufärbung erkennbar ist, aber maximal bis zum Eichstrich. Danach werden sie wiederum gewogen, um aus der Gewichtsdifferenz beider Wägungen die Ozonwassermasse berechnen zu können, bevor sie ebenfalls mit vollentsalztem Wasser bis zum Eichstrich befüllt werden. Auf die Durchmischung aller Kolben folgt die spektralphotometrische Messung der Extinktion mit einer 50 mm-Quarzkuvette bei einer Wellenlänge von 609 nm, wobei die Referenzlösung als „Blindwert“ dient. (Condias GmbH, 2006) Um möglichst exakte Messwerte zu erhalten, empfiehlt es sich, eine Dreifachbestimmung mit darauffolgender Mittelwertbildung durchzuführen und darauf zu achten, dass die jeweiligen Füllvolumina ähnlich sind (→ Fehlerungenauigkeit).

Beim sorgsamen Umgang mit den Reagenzien und den Glaswaren kann man also von einem geringen Fehler der Methode ausgehen, was Anlass zur hauptsächlichen Verwendung dieser Methode war. Rein theoretisch deckt die Messung einen Konzentrationsbereich von 0,005-30 mg/l mit einer Genauigkeit von 3 µg/l ab. Zudem wird die Standardabweichung der jeweiligen Messung berechnet, was eine Art Selbstkontrolle darstellen kann. Erfahrungsgemäß sind die Messwerte belastbar, solange die Standardabweichung unter 5 % des Konzentrationsmittelwerts liegt. (Bader, et al., 1981)

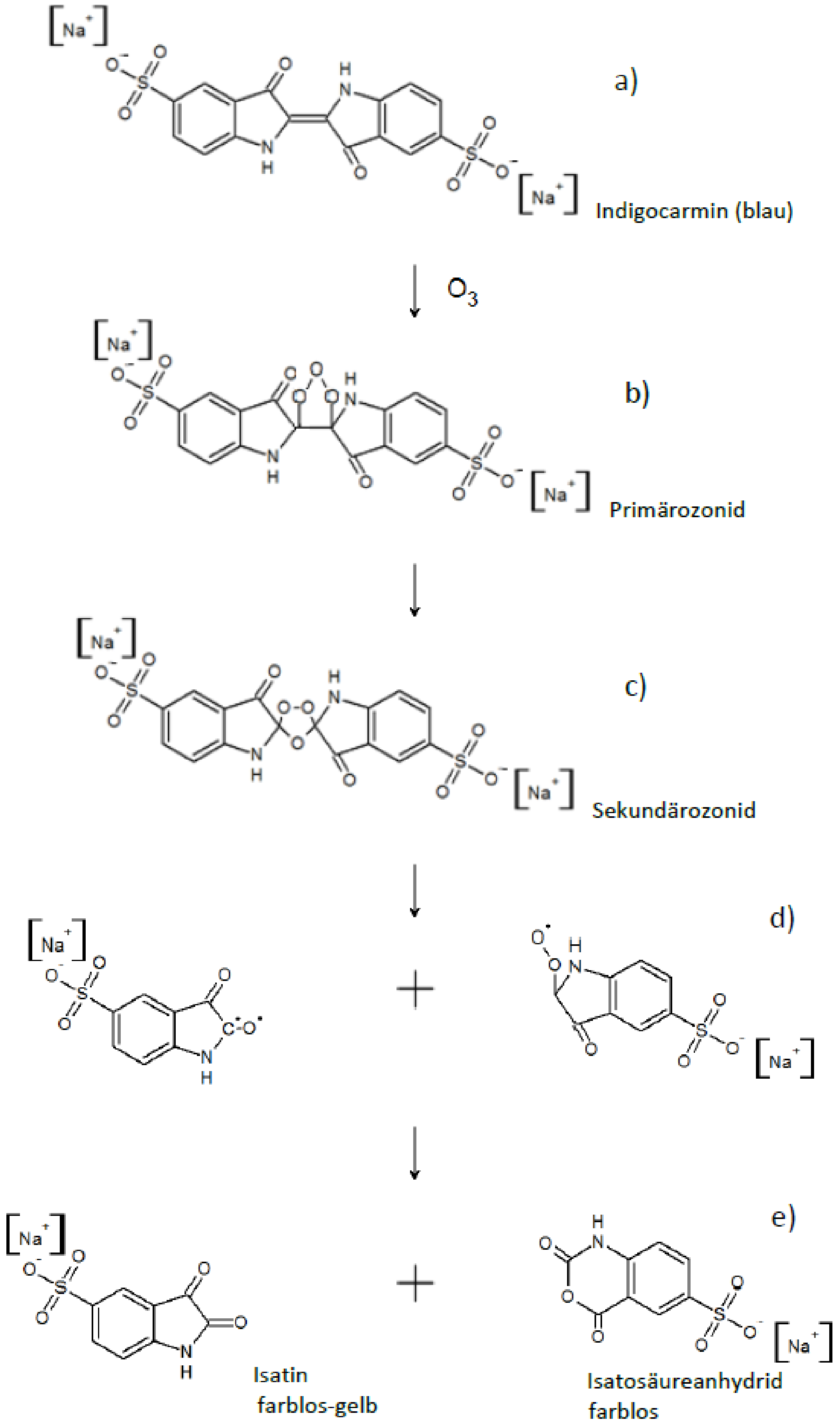


Abbildung 24: Elektrophiler Angriff des Ozonmoleküls auf Indigocarmin (Belke, 2010)

Da die Entfärbung des Indigocarmin linear und im stöchiometrischen Umsetzungsverhältnis von 1 / 1 zur Ozonkonzentration zunimmt, kann diese nach Gleichung 73 berechnet werden: (Condias GmbH, 2006) (Bader, et al., 1981)

$$C_{Ozon}[mg/l] = C_{LW}\,[mg/l] - \frac{C_{LW}\,[mg/l] \cdot E_{\mathrm{Probe}}}{E_{LW}} \cdot \frac{100\,[g]}{A[g] - E\,[g]} =$$

Gleichung 73

$$\frac{E_{LW} - E_{\mathrm{Probe}}}{A[g] - E\,[g]} \cdot \frac{C_{LW}\,[mg/l] \cdot 100\,[g]}{E_{LW}} = \frac{E_{LW} - E_{\mathrm{Probe}}}{A[g] - E\,[g]} \cdot 54{,}8751$$

Mit:

E_{LW} = Extinktion Leerwert (mit Leitungswasser)
E_{Probe} = Extinktion Probe (mit Ozonwasser)
C_{LW} = Konzentration Leerwert mit Indigocarmin = 4,66 mg/l
C_{Ozon} = Ozonkonzentration [mg/l]
A = Auswaage [g]
E = Einwaage [g]

Im vorliegenden Fall stammt der Wert von der CONDIAS GmbH, die durch den Abgleich mit der Kalibriergeraden den Umrechnungsfaktor zu 54,8751 definierte. Der Faktor enthält sowohl den Extinktionskoeffizienten, als auch die Schichtdicke der Küvette. Zusätzlich gehen noch die Leerwertkonzentration an Indigocarmin und der Faktor der Reinheit der Chemikalie mit ein. Diese liegt bei ca. 99 %, was die rein rechnerische Differenz des Faktors zur obigen Überlegung erklärt.

3.3.2 Ozon-Online-Sensorik

Im Zuge dieser Arbeit kamen drei verschiedene Sensoren zum Einsatz. Der EC-Sensor 31330 der Firma Hach Ultra und der 3X8-210 der Firma Mettler-Toledo funktionieren nach dem amperometrischen Prinzip (s. Punkt 2.4.5), während die Messungen beim AMI Codes-II Analyzer der Firma SWAN Analytics spektralphotometrisch bzw. kolorimetrisch durchgeführt werden. Die Sensoren sind mit Messbereich und –genauigkeit in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 17: Beschreibung der drei eingesetzten und validierten Sensoren anhand des Messbereichs und der postulierten Genauigkeit

Sensorbezeichnung	Messbereich	Genauigkeit
EC 31330	0,000 – 5,000 mg/l	± 0,001 mg/l
3X8-210	0,000 – 5,000 mg/l	± 0,003 mg/l ± 2 %
AMI Codes-II Analyzer	0,000 – 5,000 mg/l	± 0,005 mg/l

EC-Sensor 31330 der Firma Hach Ultra

Abbildung 25 zeigt den Aufbau eines EC Sensors der Firma Hach Ultra. Der Sensor verfügt über eine zentrale Goldkathode und eine Gegenelektrode (Anode), die von der Elektrolytlösung umgeben sind. Eine gasdurchlässige Membran trennt die Elektroden und das Elektrolyt vom Probefluss und verhindert das Eintreten von Flüssigkeit. Das durch die Membran eindringende Gas löst sich im Elektrolyt und erzeugt bei anliegender Spannungsdifferenz durch Reaktion an der Kathode den messbaren elektrischen Stromfluss. (Hach Ultra Analytics GmbH, 2008)

Der Einfluss anderer Gase wird durch eine Schutzringelektrode (Kathode), die die zentrale Elektrode umgibt, reduziert. Der Volumenstrom des Probeflusses durch die Durchflusszelle muss bei diesem Sensor mindestens 10 l/h betragen. (Hach Ultra Analytics GmbH, 2008)

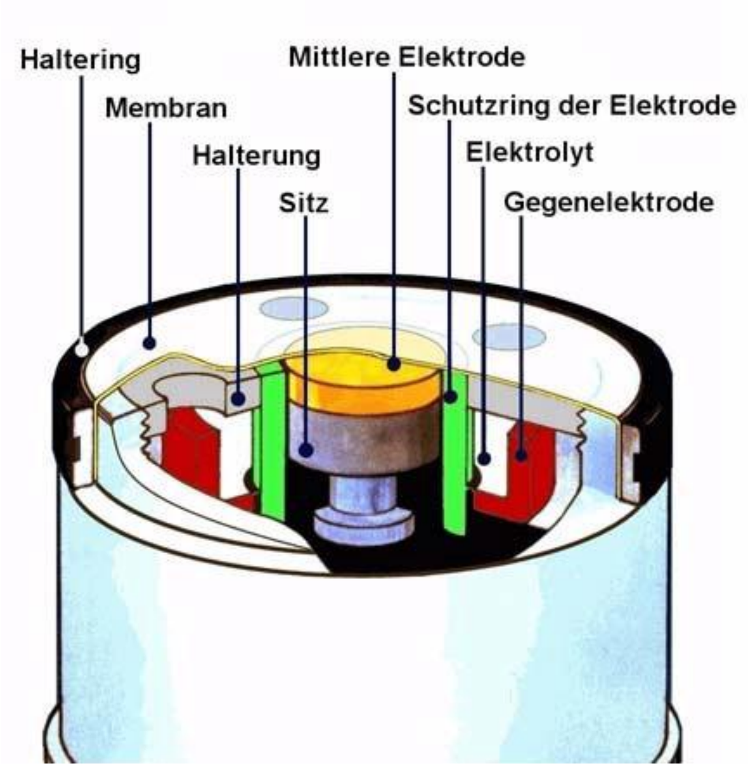


Abbildung 25: Komponenten der Sensorzelle EC 31330 (Hach Ultra Analytics GmbH, 2008)

3X8-210 der Firma Mettler Toledo

Der Sensor 3X8-210 der Firma Mettler Toledo besteht aus einer Platinkathode und einer Silberanode, die hinter einer gaspermeablen Membran sitzen. Durch die Spannungsdifferenz erzeugt das eindringende Ozon den messbaren Stromfluss, der wiederum direkt proportional zur gelösten Ozonkonzentration ist. Der Volumenstrom des Probeflusses durch die Durchflusszelle kann bei diesem Sensor zwischen 6 und 30 l/h eingestellt werden. (Mettler-Toledo AG, 2006)

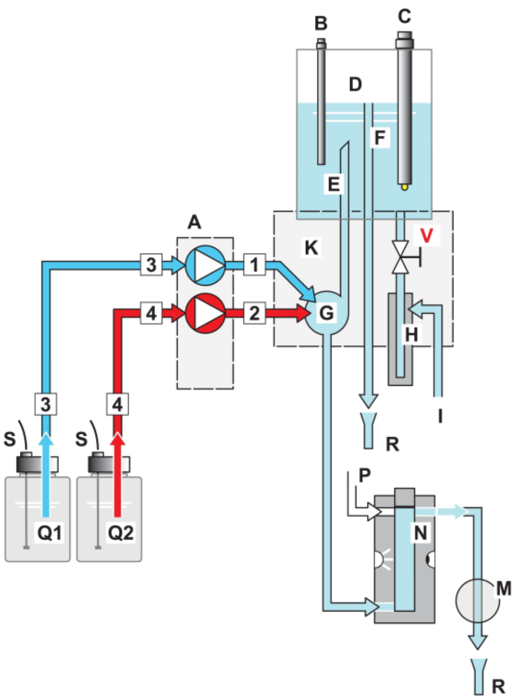
AMI Codes II der Firma SWAN Analytics

Der AMI Codes-II Analyzer der Firma SWAN Analytics ist ein Komplettsystem, bestehend aus Mess- und Regelektronik, Photometer, Durchflussüberwachung, Reaktionskammer, Reagenzdosiereinheit und Reagenzbehältern. Das System arbeitet automatisch und und

basiert auf der Ozondetektion anhand der DPD-Methode. Die komplette Fluidik wird in Abbildung 26 dargestellt und im Folgenden beschrieben. (SWAN Analytics , 2010)

Die Probe tritt über den Probeneinlass (I) in den Überlaufkopf (D) ein, fließt durch einen Filter (H) und ein Strömungsventil (V). Ein Teil der Probe fließt über den Überlaufkopf (F) in den Ablauf (R), um einen konstanten Wasserstand zu gewährleisten. Ein weiterer Teil fließt über das kürzere Rohr (E) und den Flusszellenblock (K) in die Mischkammer (G). Hier werden die Reagenzien (Q1, „Oxycon on-line DPD“) und (Q2, „Oxycon on-line Buffer mit Oxycon on-line KJ“) hinzugefügt. Das Gemisch fließt anschließend in das Fotometer (N), wo die Absorption gemessen wird. Zuletzt durchläuft die Probe den Blasensensor (M) und fließt von dort in den Abfluss (R). (SWAN Analytics , 2010)

Zu Beginn muss der Benutzer über das Strömungsventil (V) den Probefluss einstellen. Dieser sollte so eingestellt werden, dass das längere Rohr (F) überflutet wird und somit der Wasserpegel konstant gehalten wird. Der Probefluss über das kurze Rohr (E) beträgt konstant ca. 15 l/h. (SWAN Analytics , 2010)



A	*Schlauchpumpe*
B	*Temperatursensor*
C	*pH-Sensor*
D	*Überlaufkopf-Durchflusszelle*
E	*Kürzeres Überlaufrohr*
F	*Überlaufrohr*
G	*Mischkammer*
H	*Filter*
I	*Probeneinlass*
K	*Durchflusszelle*
M	*Luftblasensensor*
N	*Fotometer*
P	*Lufteinlass*
Q1	*Reagens Oxycon on-line DPD*
Q2	*Reagens Oxycon on-line Buffer*
R	*Abwassertrichter (Ablauf)*
S	*Reagensstandsensor*
V	*Durchflussregelventil*

Abbildung 26: Funktionsprinzipskizze des AMI Codes II (SWAN Analytics , 2010)

3.3.3 Delta-Ferrit-Messung

Die Ferritmessung bedient sich des magnetisch-induktiven Verfahrens gemäß DIN EN ISO 2178:1995, das nur auf ferromagnetischen Substraten anwendbar ist; somit kamen für die Messungen im Materialtest nur die beiden austenitischen Stähle, V_2A und V_4A, in Frage. Bei diesem Verfahren wird durch den Strom in einer Primärspule eines Elektromagneten ein magnetischer Fluss erzeugt, welcher wiederum eine Induktionsspannung zur Folge hat. Der Ferritgehalt wird durch die Messung der Änderung des magnetischen Flusses, also der induzierten Spannung, bestimmt. Hieraus ergibt sich nach der Auflage des Tasters (Anode und Kathode) eine direkte Anzeige des Ferritgehaltes an der Oberfläche des Metalls.

Verwendet wurde das FERITSCOPE® MP30E der Firma Fischer. (Deutsches Institut für Normung e. V. -DIN-, 1995)

3.3.4 Gravimetrie

Zur Ermittlung von etwaigen Gewichtsdifferenzen wurde beim Materialtest eine handelsübliche, digitale Analysenwaage mit 4 Nachkommastellen genutzt. Diese arbeitet – wie jede andere digitale Analysenwaage – nach dem Prinzip der elektromagnetischen Kraftkompensation zur Rückführung der Waagschale auf die ursprüngliche Position, wenn diese belastet wird. Der notwendige Strom, der in einen Elektromagneten gespeist wird, ist direkt proportional zur aufliegenden Masse. Vor den Wägungen werden die Materialproben sowohl vor, als auch nach dem Materialtest mit ölfreier Druckluft, Pinseln und staub-, abrieb- und fusselfreien Tüchern gereinigt und in einem Standard-Exsiccator mit Silicagel über 2 Stunden endgetrocknet. (Ott, 2004)

3.3.5 Oberflächenrauigkeitsmessung / Tast-Schnitt-Verfahren

Für die Bestimmung der Oberflächenbeschaffenheit der Materialstreifen (wiederum vor und nach dem Materialtest) und die Überprüfung der Edelstahloberflächen in der mikrobiologischen Validierung wurden jeweils Zehnfachbestimmungen mit dem Perthometer M3P der Firma Perthen durchgeführt. Diese wurde gemäß DIN EN ISO 3274 mit dem Perthometer M1 der Fa. Mahr durchgeführt. Das Gerät basiert auf der Messung mittels Gauß-Filter, einem phasenkorrekten Profilfilter (gemäß DIN EN ISO 11562). Das Perthometer ist mikroprozessorgesteuert und arbeitet nach dem Tastschnittprinzip. Es besteht neben Strom- und Verbindungskabeln aus dem Perthometer an sich mit der Funktion als Auswerteeinheit, einem Vorschubgerät und dem sich in diesem Vorschubgerät befindlichen Mikrotaster. Dieser wird während der Messung mit konstanter Tastgeschwindigkeit über die vorzugebende, signifikante Länge auf der Messoberfläche geschoben, wobei eine vertikal bewegliche Tastspitze aus Diamant die Gestalt des Oberflächenprofils abtastet. Ein mechano-elektrischer Wandler formt die Auslenkungen der Tastspitze in elektrische Werte um und leitet sie an die Auswertung weiter. Das Vorschubgerät führt und bewegt den Mikrotaster während der Messung über die Prüfoberfläche. Das Perthometer steuert den Messablauf, führt die gesamte Messwertverarbeitung digital durch und bestätigt die erhaltenen Messwerte durch einen Ausdruck. (Mahr GmbH, 2005)

Gemessen wurde hierbei der Mittenrauwert R_a nach DIN 4768, der den arithmetischen Mittelwert aller Beträge des Rauheitsprofils R innerhalb der Gesamtmessstrecke darstellt, die gemittelte Rautiefe R_z (DIN 4768), die dem Mittelwert aus den Einzelrautiefen Z_i aufeinanderfolgender Einzelmessstrecken entspricht und die maximale Rautiefe R_{max} als die größte Einzelrautiefe innerhalb der Gesamtmessstrecke. (Mahr GmbH, 2005) (Deutsches Institut für Normung e. V. -DIN-, 1974)

3.3.6 ATP-Tests

Diese beiden Schnelltests basieren auf dem Nachweis hygienischer Verunreinigungen auf Oberflächen bzw. Verkeimungen von Flüssigproben durch die quantitative Bestimmung von intra- und extrazellulärem Adenosintriphosphat (ATP) mittels Luciferin-Luciferase-Reaktion in einem gepufferten Medium. Das hierbei ausgestrahlte Licht wird mit Hilfe eines

Luminometers gemessen und in relativen Leuchteinheiten (RLU = „relative light units“) angezeigt. Laut Hersteller sind die Testkits „geeignet zur Selbstüberwachung eines Betriebes im Rahmen des HACCP-Konzeptes (Hazard Analysis and Critical Control Points) nach der Lebensmittelhygiene-Verordnung“. (Macherey-Nagel GmbH, 2009) (Macherey-Nagel GmbH, 2009) (Hofmann, 2006)

Der Oberflächentest geht in der Art von statten, dass ein eigens hierfür konzipiertes Wattstäbchen über eine definiert große Oberfläche von 10 cm x 10 cm gestrichen wird und die Verschmutzung mit einer Aktivierungsflüssigkeit, vermutlich einer Kombination aus Extraktions- und Biolumineszenzreagenz, aus einer am Ende des Stäbchens befindlichen Kammer in eine Küvette gespült wird. Die Flüssigkeit wird dadurch durch den Wattertupfer hindurchgedrückt und löst die Verschmutzung anteilig ab; das vollständige Freisetzen der Probenreste erfolgt durch ca. 10-sekündiges Rühren und nachfolgendem Ausdrücken des Wattertupfers an der Küvettenwandung. Danach kann die Biolumineszenz im Luminometer gemessen werden. Das Rinswasser wird direkt in die Küvette gegeben und sowohl ein Extraktions-, als auch ein Biolumineszenzreagenz zugegeben, bevor die Messung begonnen werden kann. Anwendung findet der Oberflächentest bei der Kontrolle der Verkeimung auf den Tankinnenoberflächen, die Kontrolle des Rinswassers fand als Standardverfahren zur Überprüfung der mikrobiologischen Beschaffenheit des Systems und bei der Erstellung einer Desinfektionsgrenze Einsatz. Ungünstigerweise ist keine direkte Zuordnung von Gesamtkeimzahl pro Volumen- oder Flächeneinheit im Verhältnis zu den Leuchteinheiten möglich, aber durch einen Abgleich mit der Standardmikrobiologie (s. 4.4.3) lässt sich gemäß DIN 10516 eine Korrelation erstellen. Der eindeutige Vorteil dieser Messmethode ist die Lieferung eines Messergebnisses innerhalb von wenigen Minuten. (Deutsches Institut für Normung e. V. -DIN-, 2009) (Macherey-Nagel GmbH, 2009) (Macherey-Nagel GmbH, 2009)

3.3.7 Optische Untersuchungen

Als Bewertungskriterien für die optische Untersuchung der Materialproben wurden folgende Kriterien gewählt:

- Beschaffenheit der Oberfläche (Glanz, Strukturveränderungen, etc.)
- Farbe / Farbveränderungen
- Sprödigkeit, insofern festzustellen
- Sonstige Auffälligkeiten (Materialfehler etc.)

Nur durch die zwar subjektive Methodik der optischen Bewertung der Materialstreifen ist es möglich, z. B. oberflächliche Oxidationen zu erkennen. Gerade Abweichungen wie farbliche Veränderungen oder Glanzverlust gehen als sehr wichtige Faktoren in die Bewertung mit ein. Zu den optischen Verfahren zählt auch die Verwendung eines Endoskops (bei der Überprüfung des Druckraumes Reaktor).

3.3.8 Mikrobiologische Validierung

Für die mikrobiologische Validierung von Ozon auf Laborebene war die Entwicklung eines Standardtests notwendig. Der übliche Suspensionstest zur Festlegung der Desinfektionswirkung konventioneller Chemikalien in der Aseptik ist aufgrund der vergleichsweise hohen Reaktivität des Ozons nicht verwendbar. Wie später in der Versuchsdurchführung erklärt wird, handelt es sich bei dieser modifizierten Variante um ein

Kreislaufverfahren, wodurch permanent „frisches“ Ozon über die BDD eingespeist werden kann. Dazu wurden unterschiedliche Volumina Keimsuspension mit bestimmter Individuenanzahl in ein Puffervolumen (i. d. Regel 1 oder 2 Liter Wasser) eingebracht und anschließend zur Sicherstellung einer optimalen Durchmischung für 10 min umgepumpt.

Vor dem Zuschalten der Elektrode erfolgt eine Beprobung zur Festlegung der Wiederfindungsrate, also die Überprüfung der vorher berechneten Keimzahl pro Volumeneinheit. Der exakte Ablauf der Einzelversuche wird nochmals in den Ergebnissen dargestellt.

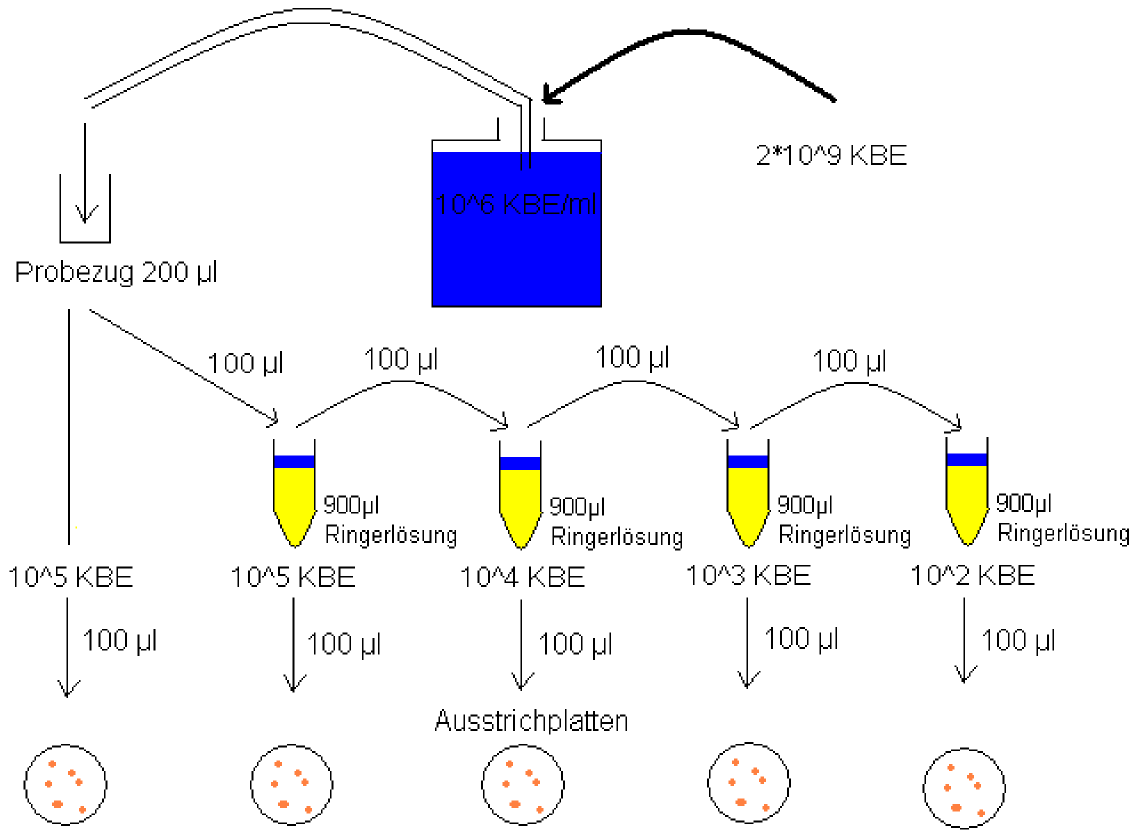


Abbildung 27: Verdünnungsreihe zur Ermittlung der Abtötungsraten mit 2 l Puffervolumen (Geiß, 2009)

In der oben stehenden Abbildung 27 ist erkennbar, dass nach dem zeitabhängigen, repräsentativen Probezug aus dem Puffervolumen eine klassische Verdünnungsreihe angesetzt wird. Je nach verbleibender Keimzahl können aus der oder den auszählbaren Stufe(n) im Abgleich zur Wiederfindungsrate die jeweiligen Abtötungsraten errechnet werden. (Geiß, 2009)

Ermittlung der Abtötungsrate / MLK

Nach der Bebrütung der auf den passenden Medien ausgespatelten Mikroorganismen werden diese ausgezählt. Der sog. MLK (mittlere logarithmische Keimzahlreduktion), auch log-Rate genannt, stellt das maßgebliche Ergebnis dieser Auszählung dar und wird nach Gleichung 74 berechnet. Bei standardisierten Desinfektionsmitteltests spricht man ab einem MLK von 4 von einem Desinfektionsmittel. (VDMA, 2002) Dieser kann automatisch in der digitalen Auswertung errechnet werden. Da der Subtrahend für den Fall einer vollständigen Entkeimung nicht definiert ist, wurde dieser bei ungenügender Anzahl an berechenbaren

Werten mit Null gleichgesetzt, sodass nur der Minuend den MLK-Wert bildet und teilweise die Formulierung „≥“ verwendet werden musste.

$$MLK = \log(AK) - \log(EK)$$ Gleichung 74

Mit:

MLK = mittlere logarithmische Keimzahlreduktion
AK = Ausgangskeimzahl
EK = Eingangskeimzahl (= Wiederfindung)

Eine weitere Definition des MLK (s. Gleichung 75) bildet eine Überleitung zu den gewohnten und bekannten Größen aus der Mikrobiologie.

$$MLK = \frac{t}{D}$$ Gleichung 75

Mit:

t = Einwirkzeit des Desinfektionsmediums
D = D-Wert

<u>Ausgewählte Keime</u>

Die vom Lehrstuhl für mikrobielle Ökologie herangezüchteten und für die Versuche im Labormaßstab verwendeten Keime sind in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Validierungskeime Labor (Lang-Halter, 2010)

Stamm	**Nr. ZIEL**	**DSMZ**	**Andere Sammlungen**
Saccharomyces cerevisiae	WSYC 100	70449	---
Escherichia coli	WS 1322	30083	ATCC 11775
Staphylococcus aureus	WS 2438	20231	ATCC 12600
Aspergillus niger	ZE1115 667	Eigenisolat	---

Für die Praxisversuche wurde (aufgrund des Produktgefährdungspotentials) der brauereieigene Hefestamm (W 34/70) erst im Labor auf die erforderliche Keimzahl hochgezüchtet, um dann wiederum die bereitgestellten Tanks beimpfen zu können.

3.3.9 Riboflavin-Test

Der Riboflavintest gemäß VDMA-Merkblatt ist ein Fluoreszenztest zur Überprüfung der Reinigbarkeit von Apparaten, Maschinen und Anlagen. Die Bedingung zur Durchführung des Tests ist die freie Zugänglichkeit der zu überprüfenden Oberflächen. Das auch unter dem Trivialnamen Vitamin B 2 bekannte Riboflavin ist schlecht wasserlöslich, wird durch die Einwirkung von Licht zerstört und fluoresziert unter UV-Licht der Wellenlänge 365 nm gelb-grünlich (s. Abbildung 28). Ziel des Riboflavintests ist die Detektion von eventuell nicht über

eine Reinigungsarmatur erreichbaren Stellen im System und im Umkehrschluss dazu die Überprüfung der vollständigen Reinigbarkeit des Bauteils. (VDMA, 2007)

Zur Testdurchführung wird eine Lösung aus 0,2 g Riboflavin und 1 Liter demineralisiertem Wasser hergestellt, wobei optional auch bis zu 5 g HEC (Hydroxyethylcellulose) beigemischt werden können; alle Mischungsverhältnisse basieren auf Erfahrungswerten und sind so nur als Richtwerte zu kategorisieren. (VDMA, 2007) HEC steigert die Viskosität der Lösung und so auch die Schichtdicke nach Auftragung z. B. in der Vertikalen. Die Lösung stellt im Test die Verunreinigung dar und wird direkt nach Herstellung und Durchmischung auf die Anlagenbauteile aufgebracht. Danach wird die eigentliche Reinigungsprozedur durchgeführt, wobei nach definierten Zeiten abgestoppt wird, um auch den kurzfristigen Erfolg von z. B. Reinigungsarmaturen festlegen zu können. Mittels Sichtprüfung werden Bauteile nach Beendigung des Spülzykluses via UV-Licht auf Fluoreszenz überprüft. Sind keine Rückstände mehr sichtbar, gilt das Reinigungsprozedere als valide bzw. geeignet. Im Ergebnisteil wird nochmals genau auf die Durchführung des Tests eingegangen.

Da der Test für die Validierung der Reinigung ausgelegt ist, dient er nur zur grundsätzlichen Auslegung der Reinigungsarmaturen und des Verfahrens (Volumenstrom, Zeit). Aussagen über die Desinfektionswirkung können über diesen Test nicht getroffen werden.

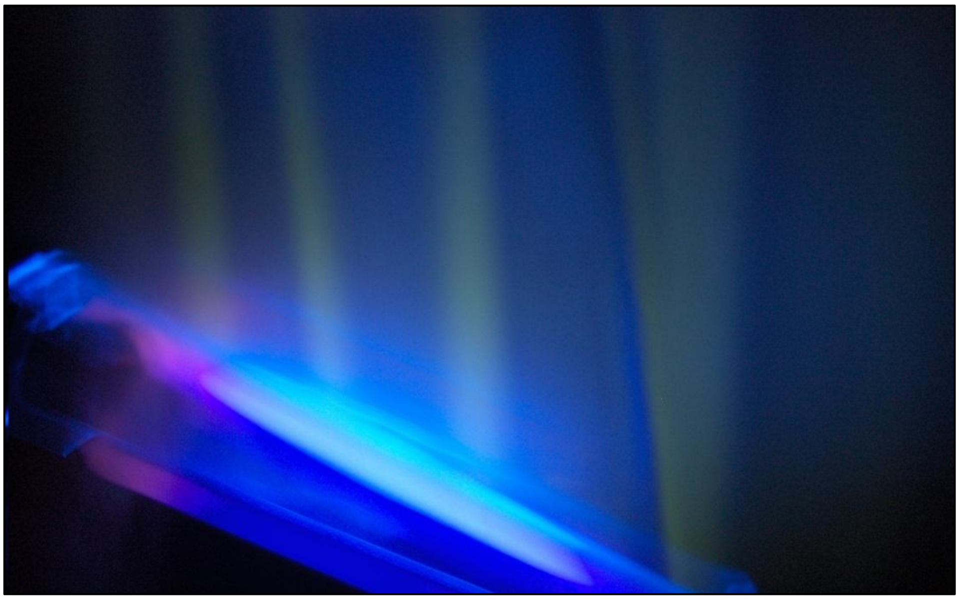


Abbildung 28: Unter UV-Bestrahlung fluoreszierendes Riboflavin nach einem Reinigungstest

3.4 Berechnungen

Elektrochemie

Aus dem Faraday´schen Gesetz können diverse, für die späteren Validierungen unentbehrliche Kennzahlen abgeleitet werden. So z. B. die Stromausbeute, in der die Ozonleistung (P_{O_3}, s. Gleichung 76) in den tatsächlichen elektrischen Wirkungsgrad umgerechnet wird (s. Gleichung 77). Die Ozonleistung resultiert aus dem Produkt der Ozonkonzentration und des Volumenstroms und ist gleichbedeutend mit dem hergestellten Ozonmassenstrom.

$$P_{O_3}[g/h]=\frac{\dot{V}\ [l/\min]\cdot 60\min/h\ \cdot C_{Ozon}\ [mg/l\,bzw.\,g/m^3]}{1000\,l/m^3}$$ Gleichung 76

$$\eta(I)=\frac{P_{O_3}[g/h]\cdot 96485{,}3399\ {}^{As}\!/\!_{mol}\cdot 6}{48\,g/mol\cdot 20\ Ah\cdot 3600\ {}^{As}\!/\!_{Ah}}=16{,}75\%$$ Gleichung 77

Exemplarisch wird in Gleichung 77 die Stromausbeute für die Nominalleistung der Elektroden berechnet. Gemäß Elektrodenstackeinstufung des Herstellers entspricht eine Ladung von 20 Ah 1 g Ozon pro Stunde in Reinstwasser. Es fließen neben der Ozonleistung das Molekulargewicht von Ozon, die Ladung, die 6 bei der Ozonbildung benötigten Elektronen und der Kehrwert der Elementarladung ein.

$$\eta_{O_3}[\%]=\frac{P_{O_3}[g/h]\cdot I\ \cdot 100\%}{20\,A}$$ Gleichung 78

Eine weitere Kenngröße ist die Ozoneffizienz (s. Gleichung 78), die einen Vergleich der Elektrodenperformance mit der eigentlich in Reinstwasser erwarteten Effizienz zulässt. Diese Nominalleistung entspricht hierbei exakt 100 %. Alle Kennwerte beziehen sich rein auf das in Lösung gehende Ozon, es geht nicht mit ein, wie viele Hydroxylradikale nicht zum O_3 weiterreagieren, wie viele Konkurrenzreaktionen an Anode und Kathode stattfinden und wie viel Ozon in die Gasphase übergeht und dementsprechend auch nicht mehr in Lösung gemessen werden kann.

Des Weiteren ist es möglich, aus der Faraday´schen Gleichung die kathodische Wasserstoffentstehung zu quantifizieren. Berechnet man mittels Gleichung 57 die abgeschiedene Menge an Protonen, so erhält man den in Gleichung 79 aufgezeigten Wert.

$$n_{H_2}=\frac{3600\ As}{1\cdot 96485{,}3399\ {}^{C}\!/\!_{mol}}=0{,}0373\,mol$$ Gleichung 79

Multipliziert man diese Stoffmenge unter der Annahme eines idealen Gases mit dem sog. molaren Normvolumen (22,4 l), so erhält man unter der Prämisse, dass Wasserstoff (wie Sauerstoff) naturgemäß dimerisiert vorkommt, das entstehende Wasserstoffvolumen pro Amperestunde:

$$V=\frac{n\cdot V_m}{2}=0{,}41776\,l\approx 0{,}42\,l$$ Gleichung 80

Diese Berechnung ist vor allem für die Konstruktion von Elektrolyseanlagen elementar, da der entstehende Wasserstoff aufgrund seiner Explosivität (untere Entzündungsgrenze von 4 vol.-%) abgeführt werden muss. Gemäß TÜV-Auskunft muss Wasserstoff mindestens 1:100 verdünnt werden, was entweder durch eine Zwangsventilation oder die Abführung an eine frei durch die Außenluft anströmbare Gebäudewand realisiert werden kann. (Bremer, 2009)

Ozonexposition

Um bei den mikrobiologischen Versuchen vergleichbare Werte zu erhalten, kann die sog. Ozonexposition errechnet werden. Sie ist ein normiertes Maß für die Wirkung von Desinfektionsmitteln auf Mikroorganismen und Organik im Allgemeinen (auch Oxidationen

von anorganischen Bestandteilen können durch sie normiert werden) und berechnet sich aus dem zeitlichen Integral der Ozonkonzentration (s. Gleichung 81).

$$O = \int_0^T ct \; \delta t$$ Gleichung 81

(Schumacher, 2005)

Der Ozonaufbau mittels konstanten Stromflusses in einem zirkulären System folgt naturgemäß einer logarithmischen Funktion. Einerseits wird immer eine ähnliche Ozonmenge und -masse pro Zeiteinheit gebildet, andererseits wird durch den exponentiellen Abbau in höheren Konzentrationsbereichen unverhältnismäßig viel Ozon pro Zeiteinheit degradiert; zusätzlich wird ein gewisser Anteil des bereits in der Lösung vorhandenen Ozons durch die kathodische Reduktion wieder in Sauerstoff überführt. Die resultierende Funktion kann durch die Aufzeichnung der via Indigocarminmethode gemessenen Konzentrationen und Einführung einer logarithmischen Trendlinie in einem Diagramm dargestellt werden.

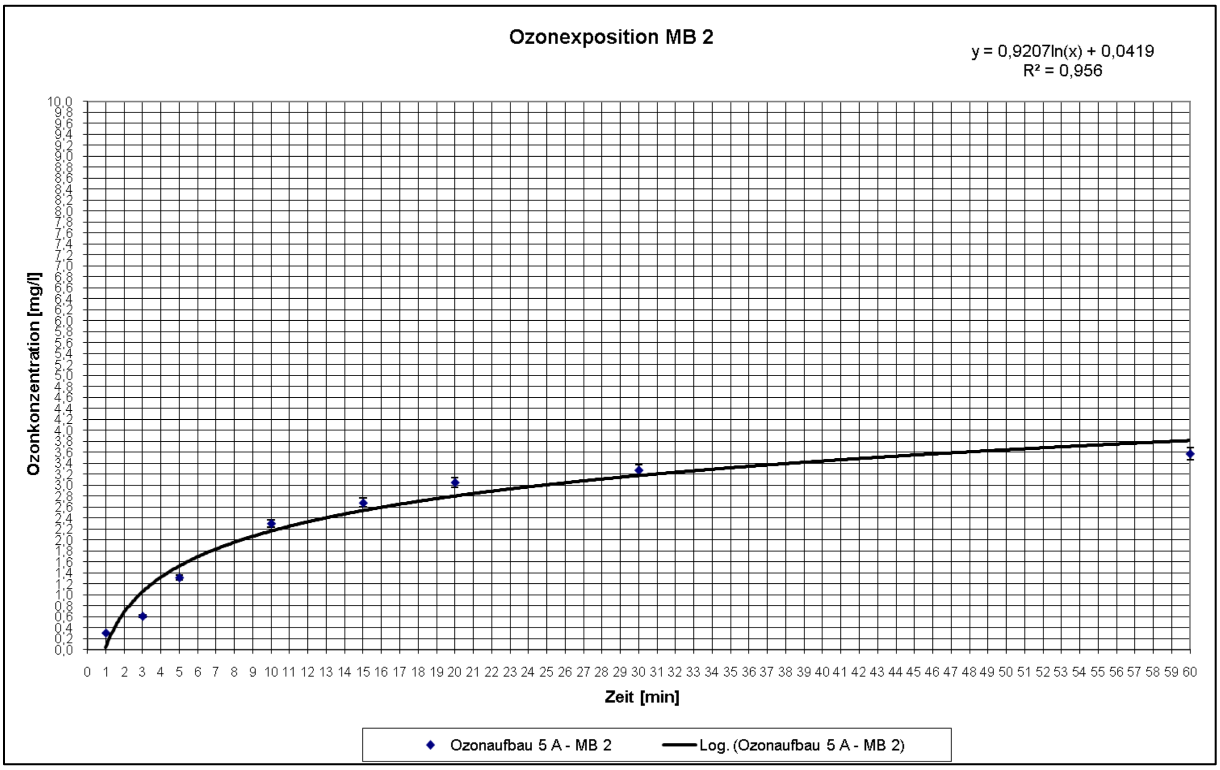


Abbildung 29: Muster-Ozonaufbau zur Ermittlung der Ozonexposition in einem Kreislaufsystem

Die von der Datenverarbeitung als günstigste Ausgleichskurve (= Trendlinie) gewählte Kurve wird nun über die Zeit integriert. Da der Logarithmus am Ursprung des Koordinatensystems nicht definiert ist, muss folgender Umweg gegangen werden:

- Integration der ln(x)-Funktion durch

$$\int [a \cdot \ln (x) + c] \; \delta x = a[-x + x \cdot \ln (x)] + cx + C$$ Gleichung 82

(Papula, 2003)

- Auszählen der Integralfläche von F(x) (durch „Abzählen“)
- Einsetzen der Integralfläche als Ergebnis von F(x):

$$F(x) = a[-x + x \cdot \ln(x)] + cx + C$$ Gleichung 83

- Berechnung von C (Umstellen, ln(1) = 0)

$$C = a[x - x \cdot \ln(x)] - cx - F(x)$$ Gleichung 84

- Integral durch Eruierung von C vollständig gelöst

Bei der Abtötung suspendierter Keime und allgemein beim Vorhandensein erhöhter organischer Last im Medium erscheint es bei Verwendung der Elektrode teilweise sinnvoller, die notwendige Ladung anstatt der Ozonexposition für eine gewisse Abtötungsrate anzugeben. Durch die direkte Oxidation von TOC an der Diamantoberfläche und die sofortige Reaktion vieler Ozonmoleküle ist die Bestimmung einer wirklichen Ozonkonzentration kompliziert und als wissenschaftlich inkorrekt anzusehen.

Halbwertszeit

Zur Berechnung der Halbwertszeiten auf Laborebene und im Praxismaßstab ist ebenfalls die mathematisch korrekte Formel zu wählen. Anhand der nach der Halbwertszeit umgeformten elementaren Beziehung in Gleichung 85 lässt sich diese Berechnung mit Gleichung 86 durchführen. (WWT-GmbH, 2006)

$$C_{End} = C_0 \cdot 2 \cdot e^{-\frac{t_{End}}{t_{1/2}}}$$ Gleichung 85

$$t_{1/2} = -t_{End} \cdot \frac{\ln C_0 \cdot \ln 2}{\ln C_{End}}$$ Gleichung 86

Mit:

C_{End} = Ozonkonzentration nach der Zeit t_{End}
C_0 = Ausgangskonzentration
$t_{1/2}$ = Halbwertszeit des Ozons
t_{End} = Zeitpunkt, für welchen die Ozonkonzentration gesucht wird

Hydraulik

Für die Auslegung des Demonstrators und zur Durchführung der hydraulischen Optimierungen ist ein Tabellenwerk der allgemeinen Strömungsmechanik und Druckverlustberechnung notwendig. Die sog. Kontinuitätsgleichung (s. Gleichung 87) ist als Interpretation des Impulserhaltungssatzes eine der wichtigsten Formeln in der Strömungslehre. Sie besagt indirekt, dass eine Verkleinerung der durchströmten Querschnittsfläche (A) bei gleichem Volumenstrom eine Vergrößerung der Strömungsgeschwindigkeit (v) bedingt (und andersherum). (Delgado, 2004)

$$v_1 \cdot A_1 = v_2 \cdot A_2$$ Gleichung 87

In Ergänzung hierzu dient die Bernoulli-Gleichung als fundamentales Werkzeug der Hydraulik. Mit der in Gleichung 88 dargestellten Form lassen sich sämtliche während der Versuche relevanten Druckvarianten und deren Änderungen detektieren. (Delgado, 2004) Zusätzlich können Druckverluste in die Rechnung eingehen, was gerade für reale Prozesse unerlässlich ist.

$$p_1 + \frac{1}{2}\rho v_1^{\ 2} + \rho g h_1 + \sum \zeta_1 = p_2 + \frac{1}{2}\rho v_2^{\ 2} + \rho g h_2$$ Gleichung 88

Mit:

p = atmosphärisch wirkender Druck
ρ = Dichte
v = Strömungsgeschwindigkeit
h = geodätische Höhe
ς = Druckverlust

Eine ebenso wichtige Kenngröße ist die dimensionslose Reynoldszahl (s. Gleichung 89), die Auskunft über die Charakteristik einer Strömung gibt. Die sog. kritische Reynoldszahl von 2320 trennt die darunter liegend laminare von der darüber liegenden turbulenten Strömung. Als „glatt laminar“ wird der Bereich der Reynoldszahl bis zu einem Wert von 100 bezeichnet. (TU Darmstadt, 2008) Der Innendurchmesser D_i kann bei einer Verkleinerung der freien Durchgangsfläche durch die eingesetzte Elektrode auch neu berechnet werden. Hierzu folgen im Ergebnisteil noch genauere Erläuterungen.

$$\mathrm{Re} = v \cdot \frac{D_i \cdot \rho}{\eta}$$ Gleichung 89

Mit:

η = dynamische Viskosität oder Scherzähigkeit

Zur Bestimmung der Rohrreibung muss vorerst die Reynoldszahl der Strömung eruiert werden, um die Widerstandszahl λ berechnen zu können. Diese muss abhängig von der hydraulischen Charakteristik ermittelt werden (s. Gleichung 90, 91 und 92). (Bendlin, et al., 2004)

$$\lambda = \frac{64}{\mathrm{Re}}$$ (laminarer Bereich) Gleichung 90

$$\lambda = \frac{0{,}3164}{\sqrt[4]{\mathrm{Re}}}$$ (2320 ≤ Re ≤ 10000) Gleichung 91

$$\lambda = log[(3{,}71 \cdot \mathrm{d/k})^4]$$ (Re ≥ 10000) Gleichung 92

Mit:

d = Innendurchmesser einer durchströmten Rohres
k = Rohrreibungskoeffizient / Oberflächenrauigkeit

Ist die Reynoldszahl bestimmt, kann mittels Gleichung 93 die Rohrreibung berechnet werden. Wiederum geht die Strömungsgeschwindigkeit, an dieser Stelle sogar quadratisch, ein. (Delgado, 2004)

$$\Delta p = \lambda \cdot \frac{l \cdot v^2 \cdot \rho/2}{d}$$ Gleichung 93

Mit:

Δp = Druckverlust
l = charakteristische Länge

Neben der Rohrreibung können auch durch diverse Einbauten Druckverluste entstehen. Die wichtigsten in diesem Zusammenhang sind die Düse (Gleichung 94), der Diffusor (Gleichung 9), die Einschnürung (Gleichung 95) und der Carnot-Stoß (Gleichung 96).

$$\Delta p = 0$$ Gleichung 94

Bei der Düse ist, insofern der Einlauf abgerundet und die Düse kurz ist (l ≤ d), die Wandreibung ausschlaggebend für den Druckverlust. Ansonsten gilt sie als verlustfrei. (TU Darmstadt, 2008)

$$\Delta p = \left[(1-\eta_D) \cdot \left(1 - \frac{A_1^2}{A_2^2} \right) \right] \cdot \rho \cdot \frac{v_1^2}{2}$$ Gleichung 95

Mit:

η_D = Wirkungsgrad, 0,95 bei optimaler Beschaffenheit des Diffusors

Im Diffusor entstehen Druckverluste durch Strömungsablösungen. Diese werden durch eine optimale Beschaffenheit des Bauteils minimiert (z. B. glatte Oberflächen). (TU Darmstadt, 2008)

$$\Delta p = \rho \cdot \frac{v_3^2}{2} \cdot \left(1 - \frac{A_3}{A_2} \right)^2 = \rho \cdot \frac{v_2^2}{2} \cdot \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right)^2$$ Gleichung 96

Mit:

v_2 = Strömungsgeschwindigkeit in der Einschnürung
v_3 = Strömungsgeschwindigkeit nach der Einschnürung
A_2 = Querschnitt in der Einschnürung
A_3 = Querschnitt nach der Einschnürung
α = Kontraktionsziffer

Der Druckverlust in einer Einschnürung ergibt sich aus den Verhältnissen der Querschnitte in und nach der verjüngten Stelle. (TU Darmstadt, 2008)

$$\Delta p = \frac{\rho}{2} \cdot (v_1 - v_2)^2$$ Gleichung 97

Mit:

v_1 = Strömungsgeschwindigkeit vor dem Carnot-Stoß
v_2 = Strömungsgeschwindigkeit nach dem Carnot-Stoß

Beim Carnot-Stoß ist gemäß dem Impulserhaltungssatz allein die quadrierte Differenz der Strömungsgeschwindigkeiten entscheidend für den sich ergebenden Druckverlust. (TU Darmstadt, 2008)

Durch den Einsatz dieses Tabellenwerks ist es sowohl möglich, Rohrleitungsdimensionen bei der Tolerierung gewisser Druckverluste zu bestimmen, als auch die Versuche zur Optimierung der Hydraulik zu bewerten.

3.5 Statistische Absicherung der Messwerte

Um die gewonnenen Daten beurteilen zu können, sind die Analysenwerte und die Messwerte der Sensoren und Messgeräte statistisch abgesichert. Grundsätzlich wurden bei allen Messungen Mehrfachbestimmungen durchgeführt, um der Forderung nach einer signifikanten Stichprobe Genüge zu leisten. Anhand des Mittelwertes $\bar{x}$ (auch arithmetisches Mittel genannt, Gleichung 98), der Varianz s^2 (Gleichung 99) und der Standardabweichung s (Gleichung 100) ist die Stichprobe durch Maßzahlen gekennzeichnet: (Kreyszig, 1998)

$$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i = \frac{x_1 + x_2 + ... + x_n}{n}$$ Gleichung 98

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x}) \quad \text{mit } n > 1$$ Gleichung 99

$$s = \sqrt{s^2} \quad \text{mit } s^2 \geq 0$$ Gleichung 100

Da der Mittelwert der Stichprobe $\bar{x}$ eine gute Näherung für den Mittelwert der Grundgesamtheit µ ist, muss die Genauigkeit der Näherung bestimmt werden, was über das Konfidenzintervall (= Vertrauensbereich) geschieht. Diese werden mit Hilfe der Student-t-Verteilung berechnet. Ist der Mittelwert x und die Standardabweichung s einer Stichprobe von n Einzelmessungen bekannt, so können Vertrauensbereiche (= Intervalle) um x angegeben werden, innerhalb derer mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit (z.B. P = 95%) der „wahre“ Mittelwert m liegt. Mithilfe eines Tabellenwerks lassen sich die Werte für t für verschiedene Freiheitsgrade und verschiedene Wahrscheinlichkeiten (= Konfidenzzahl) einsetzen, indem man die Anzahl der Freiheitsgrade zu n (Stichprobenumfang) - 1 bestimmt. Das Ergebnis kann nun wie folgt angegeben werden: (Kreyszig, 1998)

$$\bar{x} - \frac{s \cdot t}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{x} + \frac{s \cdot t}{\sqrt{n}}$$ Gleichung 101

In der nachfolgenden Tabelle ist für jeden Versuch dieser Arbeit der Vertrauensbereich aufgelistet, der aus der ausgewählten Wahrscheinlichkeit und der gegebenen Anzahl an Einzelmessungen resultiert.

Tabelle 19: Verwendete statistische Absicherungen und Berechnungen (Grote, et al., 2007)

Bezeichnung Versuch / Einheit	**P**	**n**	**t**	**Vertrauensbereiche**
Indigocarminmessungen	80 %	3	1,886	$\bar{x} - 1{,}089 \cdot s \leq \mu \leq \bar{x} + 1{,}089 \cdot s$
Halbwertszeit-bestimmungen	95 %	7	2,447	$\bar{x} - 0{,}894 \cdot s \leq \mu \leq \bar{x} + 0{,}894 \cdot s$
relative light units	75 %	2	2,414	$\bar{x} - 1{,}707 \cdot s \leq \mu \leq \bar{x} + 1{,}707 \cdot s$
Verhältnis λ	95 %	30	2,045	$\bar{x} - 0{,}373 \cdot s \leq \mu \leq \bar{x} + 0{,}373 \cdot s$
Zeitverzögerungen	95 %	7	2,447	$\bar{x} - 0{,}894 \cdot s \leq \mu \leq \bar{x} + 0{,}894 \cdot s$
Wägungen Materialtest	99 %	10	3,250	$\bar{x} - 1{,}027 \cdot s \leq \mu \leq \bar{x} + 1{,}027 \cdot s$

Oberflächenrauigkeit Materialtest (R_a, R_z, R_{max})	99 %	10	3,250	$\bar{x} - 1{,}027 \cdot s \leq \mu \leq \bar{x} + 1{,}027 \cdot s$
Delta-Ferrit-Bestimmungen Materialtest	99 %	10	3,250	$\bar{x} - 1{,}027 \cdot s \leq \mu \leq \bar{x} + 1{,}027 \cdot s$

3.6 Versuchs- und Anlagenaufbau

3.6.1 Laboranlage

Für die Laborversuche (Kinetik, Hydraulik und Mikrobiologie) wurde in Ermangelung einer eigenen Laboranlage auf eine Leihanlage der Firma CONDIAS GmbH zurückgegriffen. Der Aufbau dieser Anlage ist in Abbildung 30 schematisch und in Abbildung 31 dargestellt.

- Volumenstromförderung mittels selbstansaugender Peripheralradpumpe PY-2071 (Speck Pumpen)
- Georg Fischer 515-Rotor-X-Schaufelrad-Durchflusssensor
- Siemens SPS S300
- Siemens TP 177b
- Plating Gleichstromquelle PE 3000-1 (max. Ausgangsstrom 10 A, max. Ausgangsspannung 35 V)

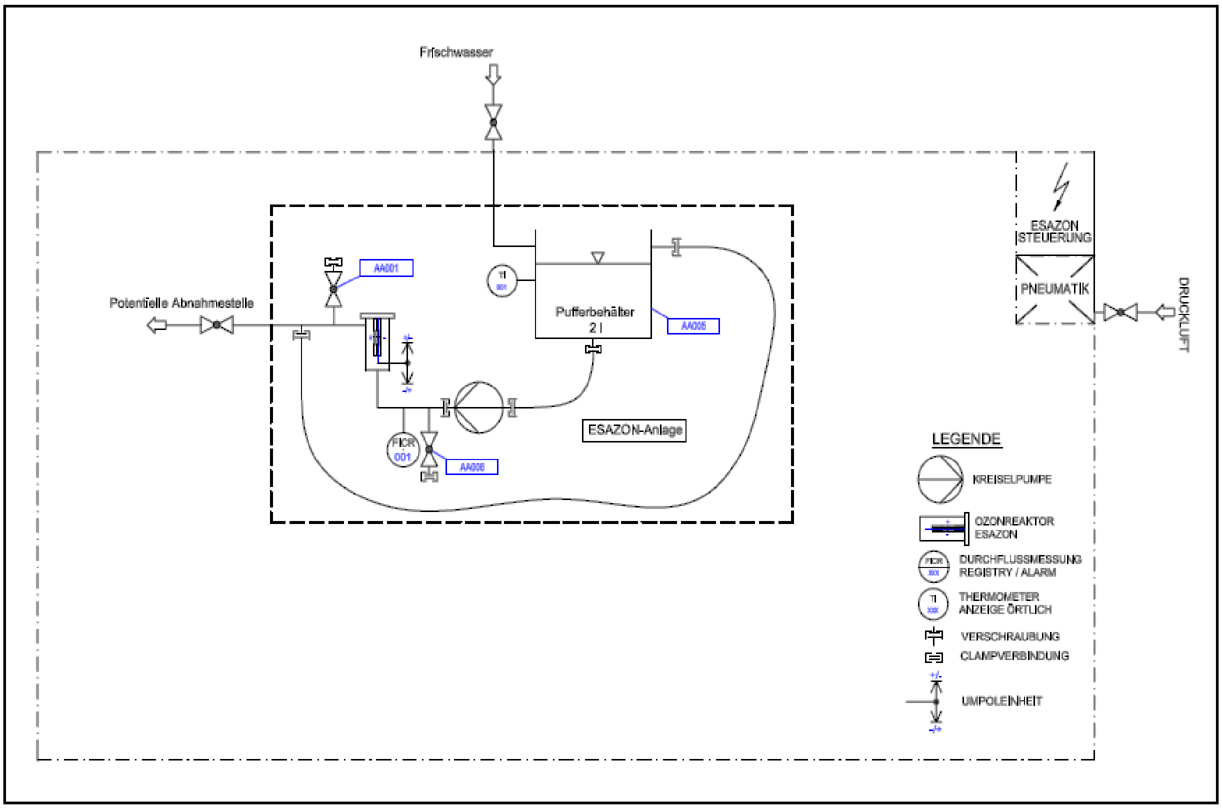


Abbildung 30: Schema der Versuchsanlage, in diesem Fall mit einem angeschlossenen Pufferbehälter mit 2 l Volumen (Geiß, 2009)

Im Puffergefäß, das je nach benötigtem Volumen variabel dimensioniert ist und in dem mittels Thermometer die Prozesstemperatur bestimmt werden kann, wird Wasser bzw.

Keimsuspension vorgelegt. Um isotherme Versuche zu ermöglichen und zum Ausschluss von Beeinflussungen, eben durch Temperaturschwankungen, kann das Puffergefäß mittels Wasserbad oder Eis gekühlt werden. Zur Druckerhöhung kommt eine einfache Peripheralradpumpe zum Einsatz, die einen maximalen Volumenstrom von 5 l/min erzeugt und das vorgelegte Wasser bzw. die Keimsuspension über den Ozonreaktor fördert. Verbunden sind die einzelnen Komponenten über Polytetrafluorethylen-Schläuche (PTFE, Handelsname Teflon). Probenahmemöglichkeiten im Vor- und Rücklauf erlauben eine exakte Kontrolle aller Vorgänge im System. Der Volumenstromsensor ermöglicht eine Regelstrecke, sodass nur der gewünschte Volumenstrom am Touchpanel eingestellt werden muss.

Die integrierte diamantbeschichtete Elektrode, deren Nennleistung 0,25 g/h entspricht, hat eine Anodenfläche von 50 cm^2. Diese Ausrüstung ist aufgrund der deutlichen Überdimensionierung im Vergleich zur reinen Wasseraufbereitung erfahrungsgemäß ausreichend, um den Anwendungsfall Oberflächendesinfektion auf Laborebene zu durchleuchten.

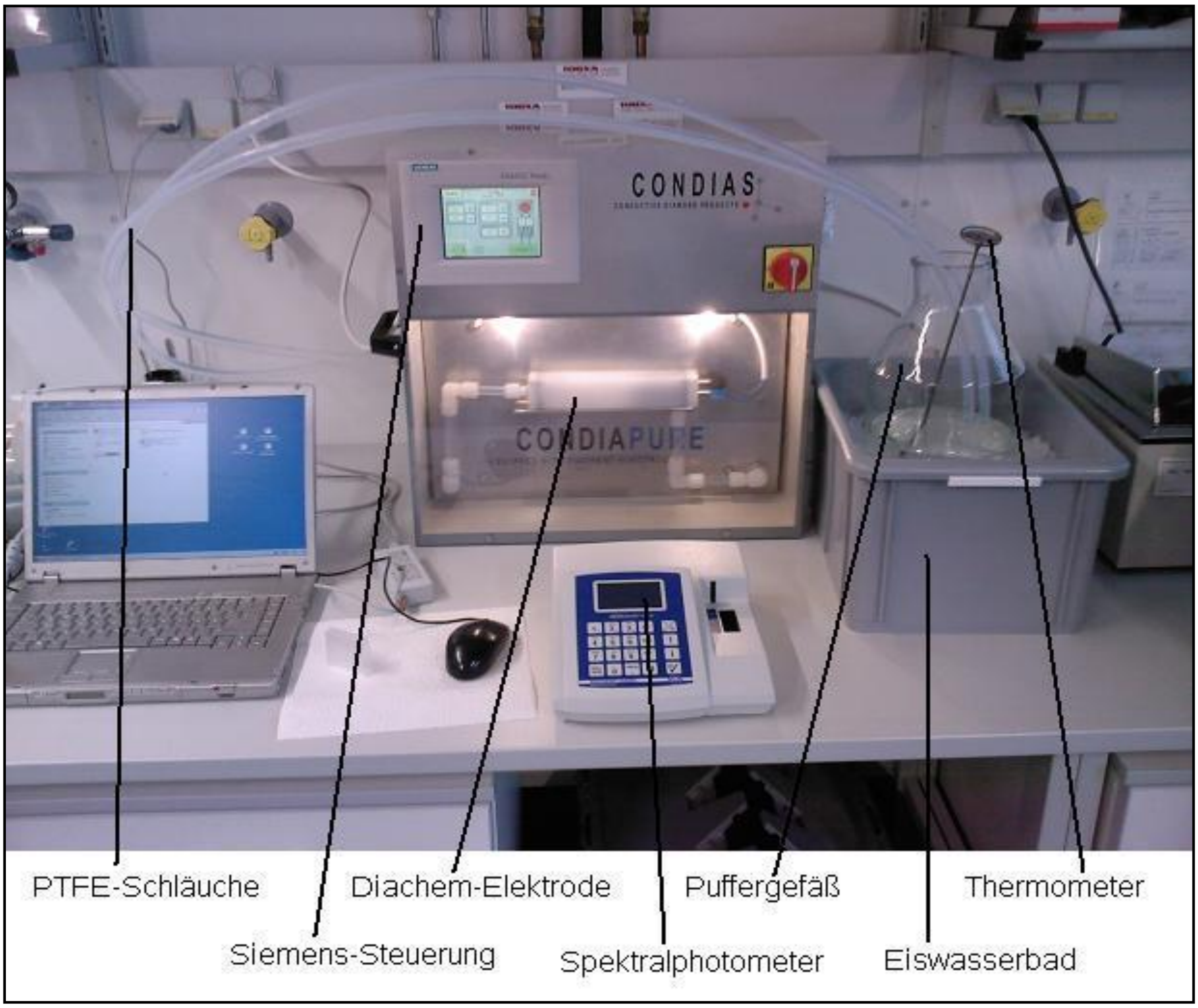


Abbildung 31: Aufbau der Laboranlage für die Kinetik- und Mikrobiologieversuche (Geiß, 2009)

Auf die Konzeption und die Verwendung additiver Bauteile wird im späteren Verlauf der Arbeit eingegangen. Ein Schlitten für Überströmungsversuche kann bei dem oben dargestellten Versuchsaufbau im Rücklauf der Anlage mittels einfacher Triclamp-Verbindungen eingesetzt werden. Als Ergänzung für die optischen und hydraulischen Versuche wurde ebenfalls ein Bauteil konzipiert (s. 4.2.1, Glasreaktor), das als Alternative für

den in Abbildung 31 sichtbaren PVDF-Reaktor, in dem sich die DIACHEM®-Elektrode befindet, verbaut wurde.

3.6.2 Halbtechnische Versuchsanlage zur Evaluierung von Entkalkungsroutinen

Die Versuchsanlage für die Kalkpräventions- und Entkalkungsversuche (s. Abbildung 32), die in Zusammenarbeit mit dem Dechema e. V. in Frankfurt vollzogen wurden, wurde ähnlich der Oberflächendesinfektionsanlage konzipiert. Sowohl vom Anlagenaufbau, als auch von der Steuerung her ähnelt diese Anlage bereits stark der Oberflächendesinfektionsanlage und kann hardware- und softwaretechnisch als Vorläufer gewertet werden, ohne der Applikation Genüge leisten zu können. In Abbildung 32 sieht man den grundsätzlichen Aufbau der Anlage, deren exaktes R&I-Schema in Abbildung 34 dargestellt ist.



Abbildung 32: Versuchsanlage zur Evaluierung von Entkalkungsroutinen

Die Versuchsanlage besteht aus Edelstahl der Güte 1.4404 (V_4A), hat ein Fassungsvermögen von ca. 250 l und besteht aus folgenden Komponenten:

- Hochdruck-Kreiselpumpe Typ CRN 10-4 (Grundfos-Hilge)

Tabelle 20: Leistungsdaten der CRN 10-4 (Grundfos AG, 2010)

Medientemperatur [K]	253,15 bis 393,15
Drehzahl [rpm]	2896
Nennförderstrom [m^3/h]	10
Nennförderhöhe [m]	31,9
Nenndruck	PN16

- Tank (Müller-Fass, Bruttovolumen 200 l),
- 2 Membrandosierpumpen (Grundfos, DMX 221 35-10),

- Plattenwärmetauscher (GEA Ecoflex, NT50M CDS-10) angeschlossen an
- Umlaufkühler (Lauda, WK 2200),
- Elektrolysezelle (max. 20 A),
- UV-Desinfektionsanlage (Gebrüder Heyl, LE-054),
- 2 Filterkartuschen (Amazon Filters, 6103) mit Filterkerzen (Lehmann & Voss, Alphaclean, Maschenweite 5 µm),
- Gleichstromquelle (plating electronics, Power Station pe 1028),
- Multiparameter-Auswerteeinheit (Mettler-Toledo, 770 MAX),
- Diverse Probenahmeventile,
- Folgende Online-Sensorik zur permanenten Parameterüberwachung:
    - 2 x Leitfähigkeitssonde (Mettler-Toledo / Thornton, 230-221)
    - 2 x pH-Sonde (Mettler-Toledo Thornton, InPro® 4250)
    - Füllstand im Vorratsbehälter (Endress + Hauser, Liquicap T FMI)
    - Temperatur (Endress + Hauser, Thermophant® T TTR)
    - Durchfluss (Negele, FKS-141)
    - Druck (Endress + Hauser, Ceraphant T PTC)

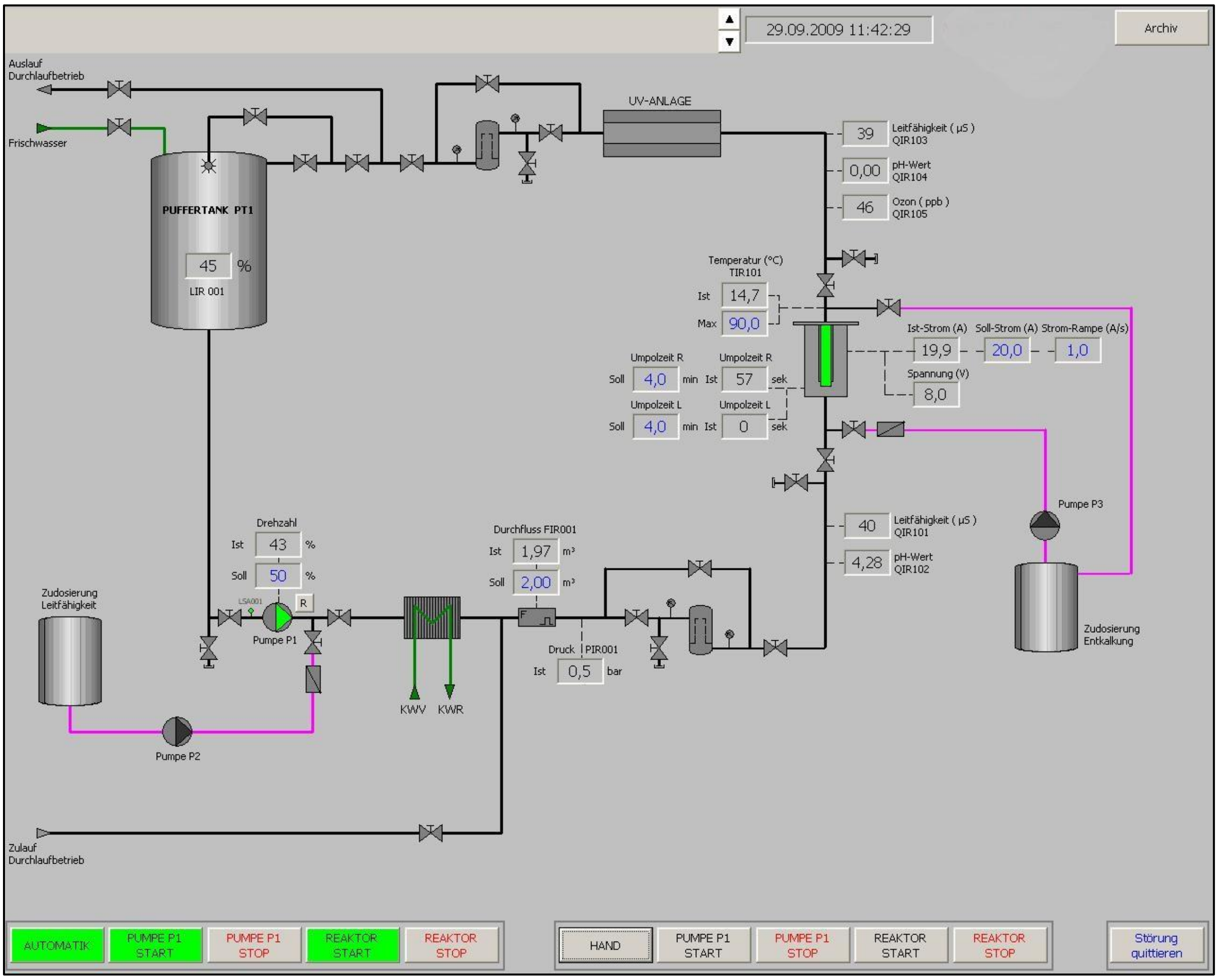


Abbildung 33: Visualisierungsoberfläche mit Eingabefeldern und angezeigten Prozessparametern

Die Steuerung der Anlage und die Datenerfassung mittels der Sensoren erfolgt über die SPS-Steuerung mit der Software. Über diese kann auf die Parameter Strom, Umpolintervall und Durchfluss Einfluss genommen werden. Verfahrenstechnisch handelt es sich hierbei um eine Kreislaufanlage, deren einziges Ziel der Langzeitbetrieb von BDD-Elektroden ohne zu großen

Wasserverbrauch ist. Hierfür kann im Puffertank Wasser beliebiger Qualität (z. B. einer gewissen Leitfähigkeit) vorgelegt werden, das mittels der frequenzgeregelten Pumpe über einen Vorfilter und diverse Messtechnik zur Elektrode geleitet wird. Direkt im Anschluss an den Puffertank befindet sich ein Plattenwärmetauscher zugeführt, der eine konstante Temperatur bei Kreislaufversuchen gewährleistet. Dahinter sorgt eine UV-Lampe bei Bedarf für die Ozonzerstörung, sodass auch über längeren Zeitraum ozonfreies Wasser im Rest des Systems umgepumpt werden kann. Die ultraviolette Strahlung verfügt über eine zur Ozondegradation optimale Wellenlänge von 254 nm. Dies hat den Vorteil, dass residuales Ozon Analysen wie z. B. den Leistungstest aufgrund der nicht quantifizierbaren einfach eingetragenen Ozonmenge zunichtemachen würde.

Die Pumpenauslegung für den Kreislauf ist trotz der relativ geringen Nennweite von 25 mm in einem Maximalbereich von 10 m^3/h angesiedelt (Normbereich bis 5 m^3/h), um partiell höhere Volumenströme erzeugen zu können. Bei ausgeschalteter UV-Lampe verbessert dies den Desinfektionseffekt im Puffertank, der mittels Sprühkugel sanitisiert werden kann.

Beide Filterelemente sind für einen maximalen Druckverlust von 0,2 bar ausgelegt und mit Kerzen einer Maschenweite von 200 µm versehen, die einzig und allein dem Schutz der Elektrode im Vorlauf und der Rückhaltung von eventuell durch Umpolungen oder hydraulische Vorgänge abgelöste Kalkagglomerate dienen. Beide Elemente können durch Manometer kontrolliert werden und mittels einer Bypassventilstellung rückgespült werden, insofern der Differenzdruck unerwartet hoch erscheint.

Über die pH-, Leitfähigkeits-, Druck-, Ozon- und Volumenstrommessung ist die Minimalanforderung an Messtechnik verbaut, die für die Versuche notwendig ist. Die Sensorausgaben können, ähnlich der Hauptanlage, aufgezeichnet werden.

Durch die Ventilstellung im Anlagenrücklauf und die Frequenzregelung der Pumpe ist eine genaue Einstellung der Parameter Volumenstrom und Druck möglich, die elementare Größen in der Validierung darstellen. Der Volumenstrom kann über den Regelzyklus Volumenstrommessung - Leistung der Pumpe eingestellt werden.

Zudem kann in der Anlage durch die Verwendung von Adaptern jeder Reaktor in Kombination mit jeder gängigen Elektrode eingesetzt werden. Einzig und allein die Leistung der Stromquelle (max. 20 A x 35 V) stellt eine Begrenzung dar.

Die Dosiersysteme ermöglichen zum einen eine kontrollierte Aufhärtung des Kreislaufwassers, um gezielt Verkalkungen herbeizuführen, zum anderen dienen sie zur direkten Spülung der eingebauten Elektroden mit warmer mineralischer oder organischer Säure. Hierfür wurden Probenahmeventile direkt vor und nach der Elektrode als Zugänge zum System gewählt. Letztlich verfügt der Puffertank noch über eine Füllstandsmessung, um eventuelle Verluste durch Probezüge oder Leckagen sichtbar machen zu können und so die trockenlaufempfindlichen Teile zu schützen. Wird ein Füllstandsalarm ausgelöst, schalten sich das Elektrolysemodul und die Pumpe automatisch ab. Dies tritt ein, wenn der Mindestfüllstand unterschritten wird. Auch bei Überschreitung gewisser elektrischer Parameter der BDD-Elektroden schaltet sich die Anlage automatisch ab. Bei Überdruck durch vermehrte Gasbildung im Kreislauf öffnen sich zudem vier Überdruckventile, um eine Beschädigung im Reaktorkreislauf zu verhindern.

Die im Kreislauf vor dem Reaktor und vor dem Vorratstank eingebauten Filter dienen dazu, Feststoffe wie z.B. Kalkpartikel abzufangen. In regelmäßigen Abständen von etwa zwei

Wochen wird die Versuchsanlage sanitisiert, indem ca. 4 Stunden lang Ozon erzeugt wird ohne dass die UV-Lampe eingeschaltet ist. Dadurch kann sich das Ozon im gesamten Kreislauf anreichern und organische Beläge, wie z. B. Biofilme, aufoxidieren. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass es nicht durch organische Verunreinigungen zu einer Ozonzehrung kommt und die Messergebnisse dadurch verfälscht würden.

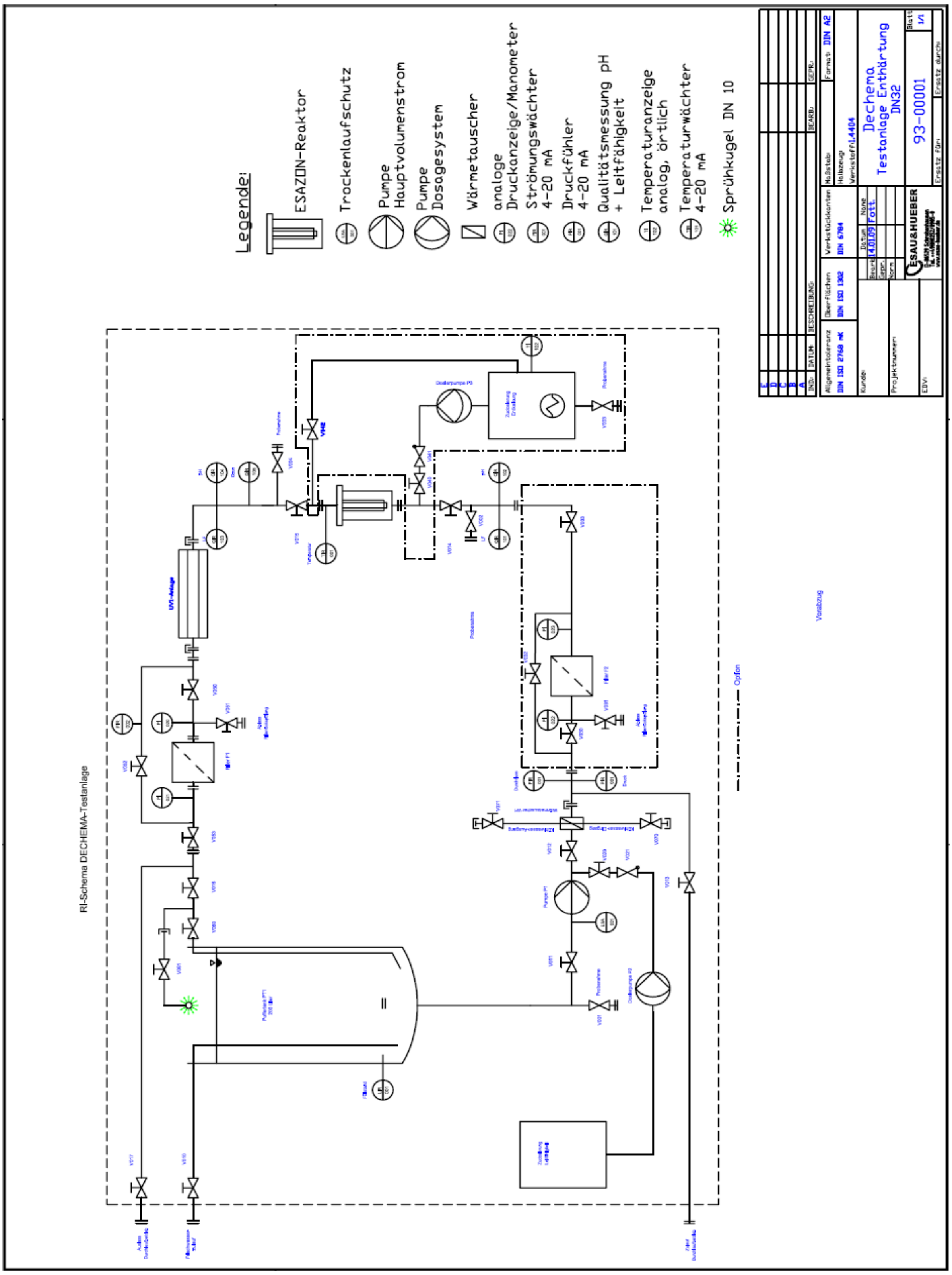


Abbildung 34: R&I-Schema der halbtechnischen Versuchsanlage zur Evaluierung von Entkalkungsroutinen

3.6.3 Demonstrationsanlage zur Oberflächendesinfektion

In Abbildung 35 ist der finale OF-Desi-Demonstrator zu sehen, mit dem in dieser Aufnahme gerade eine Oberflächendesinfektion durchgeführt wurde. Grundsätzlich war der Aufbau jedoch immer ähnlich; der Puffertank diente teilweise für diverse Versuche der Hydraulik, Kinetik und Sensorik als Vorlagebehälter. Der Tank wurde in der Regel mit einem bestimmten Wasservolumen gefüllt, der im Kreislauf vom Sumpf [1] über einen PTFE-Schlauch [2] in die Ozonanlage [3] gepumpt wurde, über einen weiteren Schlauch [4] die Anlage wieder verließ und über die linke Steigleitung [5] schließlich am Tanktop ankam. Hier wurde das Wasser über eine Reinigungsarmatur [6] versprüht und gelangte letztendlich wieder in den Sumpf.



Abbildung 35: Versuchsaufbau der Pilotanlage mit Tank

Für jeden Versuch wurde unbehandeltes Leitungswasser verwendet, die zugehörigen Analysenwerte können im Anhang eingesehen werden. Das Wasservolumen zur Sumpfbefüllung bei Kreislaufversuchen musste permanent einen genügend hohen Wasserstand gewährleisten, damit es zu keinerlei Beschädigung der Pumpe aufgrund von Trombenbildung kommen konnte.

Die Abbildung 36 zeigt das R&I-Schema der Ozonanlage mit allen Anlagenkomponenten, die zum Teil im Folgenden und vor allem in Bezug auf Ihren Steuerungs- und Regelcharakter in 4.3.3 dargestellt werden.

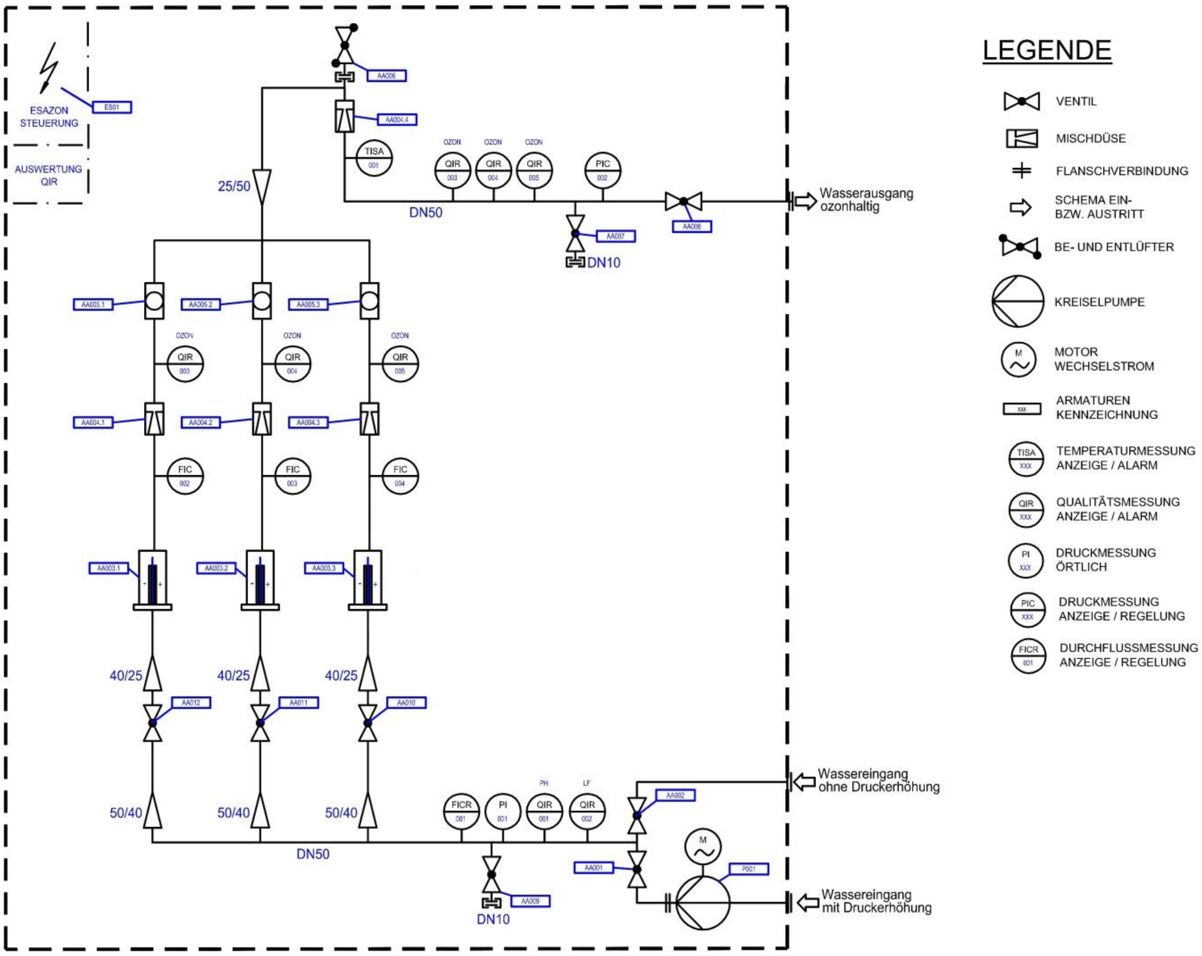


Abbildung 36: R&I-Schema der Demonstrationsanlage

Der Oberflächendesinfektions-Demonstrator besteht ebenfalls aus Edelstahl der Güte 1.4404 (V_4A) und höherwertig, hat ein Fassungsvermögen von ca. 50 l und besteht aus folgenden Komponenten:

- Hochdruck-Kreiselpumpe (Grundfos-Hilge, CRN 15-3),

Tabelle 21: Leistungsdaten der CRN 15-3 (Grundfos AG, 2010)

Medientemperatur [K]	253,15 bis 393,15
Drehzahl [rpm]	2919
Nennförderstrom [m^3/h]	17
Nennförderhöhe [m]	33,2
Nenndruck	PN16

- Ent- und Belüfter / Schwimmerentlüfter (Mankenberg, 1.12),
- 3 x Elektrolysezelle (2 x max. 120 A, 1 x max. 80 A),
- 3 x Gleichstromquelle (plating electronics, Power Station pe 3000-4),
- 3 x Wechsel-Düsenarmatur,
- 4 x Schauglasarmatur (3 x DN 25, 1 x DN 50)

- Datenschreiber (Endress + Hauser, Ecograph T RSG30),
- Multiparameter-Auswerteeinheit (Mettler-Toledo, 770 MAX),
- Auswertungseinheit Orbisphere (Hach-Ultra, 410),
- Auswertungseinheit SWAN (SWAN Analytics, AMI Codes II),
- Diverse Probenahmeventile,
- PTFE-Verschlauchung,
- Folgende Online-Sensorik zur permanenten Parameterüberwachung:
    - Leitfähigkeitssonde (Mettler-Toledo / Thornton, 230-221)
    - 2 x pH-Sonde (Mettler-Toledo Thornton, InPro® 4250)
    - 3 x Ozonsensor (in Punkt 3.3.2 genauer erläutert)
    - Druck (Endress + Hauser, Ceraphant T PTC)
    - Durchflussmessungen H250 (Krohne)
    - 1 InPro4250/120/Pt1000 pH-Einstabmesskette mit InFit761-Armatur
    - Temperatur (Endress + Hauser, Thermophant® T TTR)
    - Durchflussmessung (Negele, FKS 141)

Die komplette Elektrik und Elektronik (Spannungsversorgung, Steuerung, Datenschreiber, etc.) befindet sich auf einem separaten, fahrbaren Gestell und wird mittels Harting-Steckverbindungen mit der Anlage verbunden. Die Versuchsanlage verfügt außerdem über einen Wasserausgang (DN 50) und zwei Wassereingänge (DN 50), einer für die Zuspeisung ohne Druckerhöhung, der zweite als Pumpenvorlauf.

Diverse weitere Funktionen, die gesamte Steuerung und die tatsächlichen Versuchsaufbauten werden im Ergebnisteil präsentiert, da die Anlagenkonzeption einen der Hauptschwerpunkte der Arbeit darstellt.

4. Ergebnisse

4.1 Grundlagenversuche und Elektrodenstackbetrieb

4.1.1 Halbwertszeiten bei elektrolytisch generiertem Ozon

Der erste Grundlagenversuch ist die Überprüfung der Literaturaussagen bezüglich der Halbwertszeit von Ozon; hier differieren die angegebenen Werte erheblich. Dieser Versuch soll jedoch auch Aufschluss darüber geben, ob es einen Einfluss der elektrolytischen Ozongenerierung oder der Elektrode an sich gibt. Hierzu wird mittels der Laboranlage (s. 3.6.1) ein Kreislaufversuch mit 2 l (eisgekühltem) Volumen in einem offenen Puffergefäß durchgeführt. Nach Anlegen der Stromdichten 20, 60 und 100 mA/cm² und der Behandlung des mit einem Volumenstrom von 3 l/min umgepumpten Wassers über einen Zeitraum von je 20 Minuten wird die Anlage gestoppt, jedoch weiterhin umgepumpt. Währenddessen wird in regelmäßigen Abständen die Ozonkonzentration gemessen, bis sie gegen 0 geht. Die höheren Ozonkonzentrationen zu Beginn der Abbaukurve wurden zugunsten des einheitlichen Versuchsablaufs gebilligt. Der Unterschied zwischen den beiden aufgetragenen Halbwertszeiten besteht darin, dass „HWZ“ sich immer auf den vorangegangen Wert bezieht, während „HWZ 0“ auf Basis des Startwertes ermittelt wurde. Beide Werte stellen eine Mittelung von mehreren Einzelwerten dar.

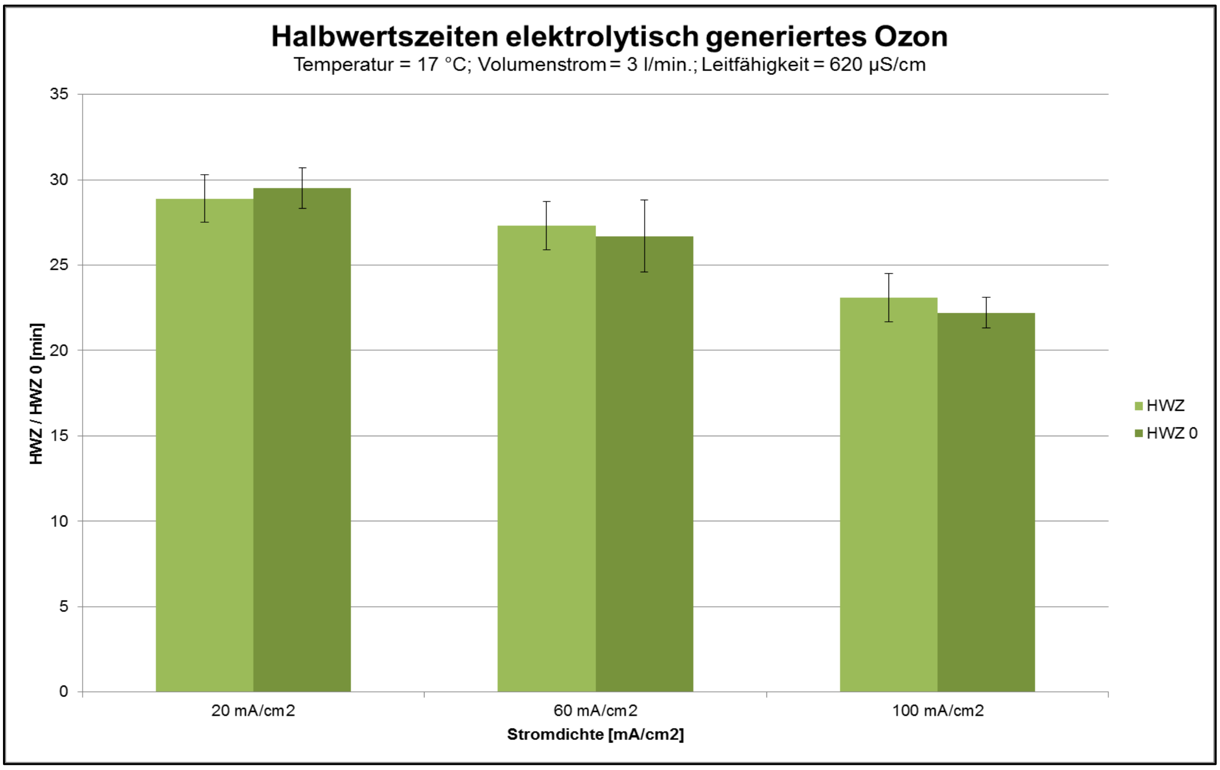


Abbildung 37: Halbwertszeiten von elektrolytisch generiertem Ozon bei verschiedenen Stromdichten

Die Differenzen zwischen den Reihen „HWZ“ und „HWZ 0“ liegen in Anbetracht der Konfidenzintervalle im Rahmen (s. Abbildung 37). Während die Halbwertszeiten bei niedriger Stromdichte bei ca. 29 Minuten liegen, ist bei mittlerer (ca. 27 Minuten) und hoher Stromdichte (ca. 23 Minuten) ein deutlicher Abfall festzustellen.

4.1.2 Temperaturabhängigkeit der Ozonerzeugung

Obwohl dem Einfluss der Temperatur in der Anwendung kein oder nur geringer Tribut gezollt werden kann, wird dennoch der Einfluss der Temperatur auf die Ozongenerierung selbst überprüft. Dies ermöglicht es, Extremsituationen abschätzen zu können und gegebenenfalls Ablaufänderungen einzupflegen, bevor ein bestehendes Verfahren im Nachhinein komplett neu validiert werden muss. Aufgrund der Normierung der Elektrodenstackleistung auf 20 °C wurde bei der Temperaturabhängigkeit der Ozongenerierungseffizienz die Ozonleistung gewählt. Diese gibt die Abhängigkeit der Generierungseffizienz an, ohne sich auf die Herstellerangaben zu beziehen und diesen ungerecht zu werden.

Zur Versuchsdurchführung wird wiederum die Laboranlage verwendet, die mit vortemperiertem Leitungswasser (verwendet wird eine indirekte Kühlung / Heizung mit einer Heizwendel in Glykol) im Durchlauf gespeist wird. Bei einem Volumenstrom von 4 l/min und einer Stromstärke von 5,0 A (definierte Maximalleistung) werden 4 Temperaturstufen (9,1 / 16,5 / 21,8 / 30,6 °C) gewählt und die Ozonleistung gegen die Temperatur aufgetragen.

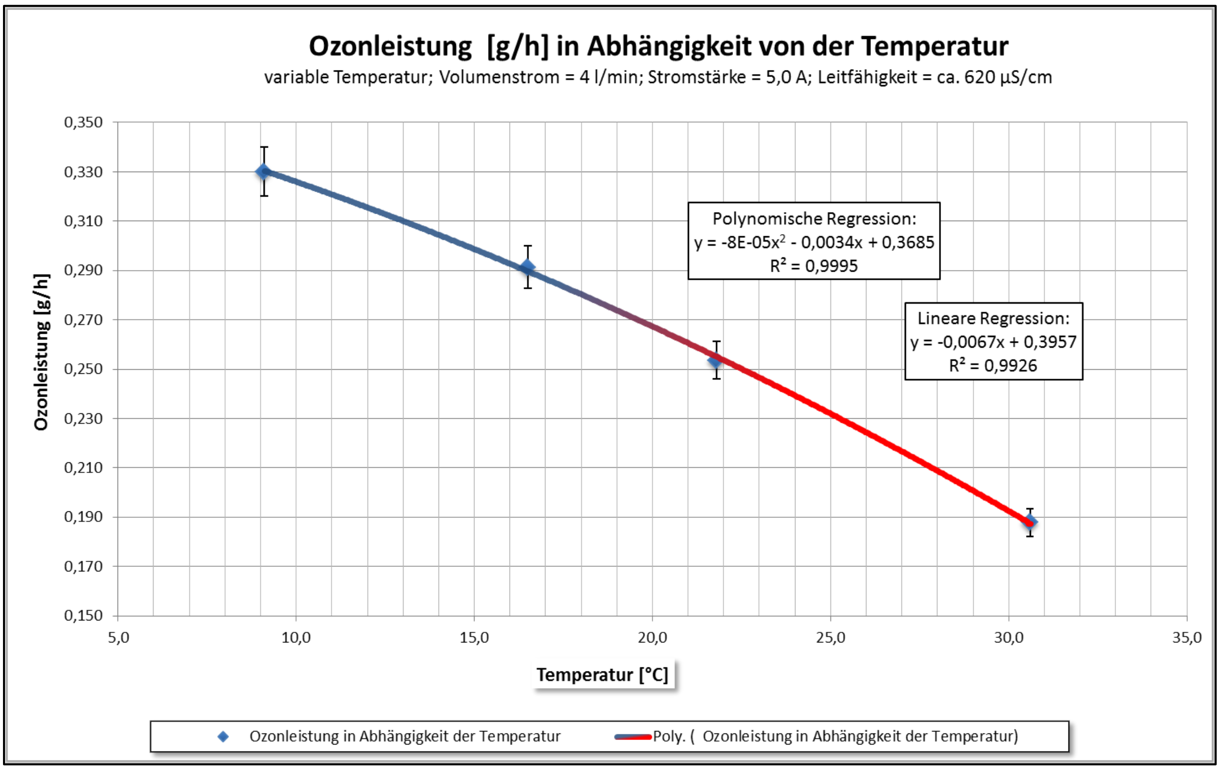


Abbildung 38: Ozonleistung in Abhängigkeit von der Wassertemperatur

Aus den beiden Regressionen der Funktionen in Abbildung 38 geht hervor, dass sowohl die polynomische, als auch die lineare Variante zu einer sehr guten Übereinstimmung von Modell und Realität führt. Die Ozonleistung ist grundsätzlich mit steigender Temperatur abfallend.

4.1.3 Leitfähigkeitsabhängigkeit der Ozonerzeugung

Der Einfluss der Wasserleitfähigkeit auf die Ozonproduktion wird durch Versuche mit einem 1-g/h-Elektrodenstack in Wässern unterschiedlicher Leitfähigkeit ermittelt. Hierzu wird je nach Bedarf Schrobenhausener Stadtwasser der Leitfähigkeit 510 µS/cm mit vollentsalztem Wasser (10 µS/cm) in einem Pufferbehälter verschnitten und im Durchlauf über die

Demonstrationsanlage, ausgestattet mit einem rechteckigen Reaktor und einem Elektrodenstack mit der Nominalleistung von 1 g/h, geleitet. Über einen Leistungstest bei 10, 15 und 20 A bei den konstanten Parametern Temperatur, Volumenstrom und Druck werden die Ozonleistungen bei unterschiedlichen Leitfähigkeiten ermittelt. Die Kontrolle dieser Leitfähigkeiten geschieht mit dem im Demonstrator verbauten Leitfähigkeitsmessgerät, wobei die Angabe einer Mittelung und Rundung auf 10 µS/cm über den Versuch entspricht.

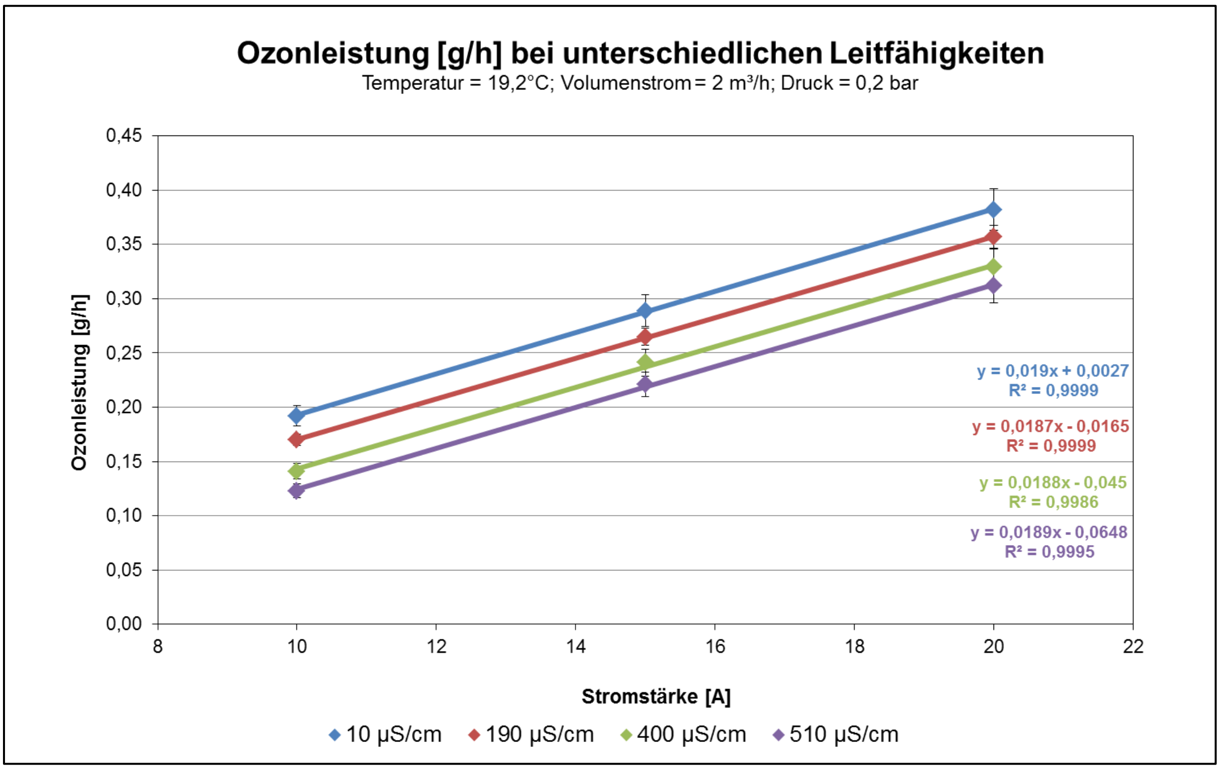


Abbildung 39: Ozonleistung bei verschiedenen Leitfähigkeiten

Abbildung 39 zeigt, dass die Ozongenerierungsleistung mit zunehmender Leitfähigkeit abnimmt. So werden bei reinem Leitungswasser (510 µS/cm) nur gut 0,3 g/h Maximalleistung erreicht, während in vollentsalztem Wasser knapp 0,4 g/h Ozon produziert werden (bei dieser Elektrolysezelle). Eine andere Auftragung (s. Abbildung 40) bestätigt die These, dass es eine eindeutige (sogar lineare) Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und maximaler Ozongenerierungseffizienz gibt. Es werden nur die Ozonleistungen bei 20 A verwendet.

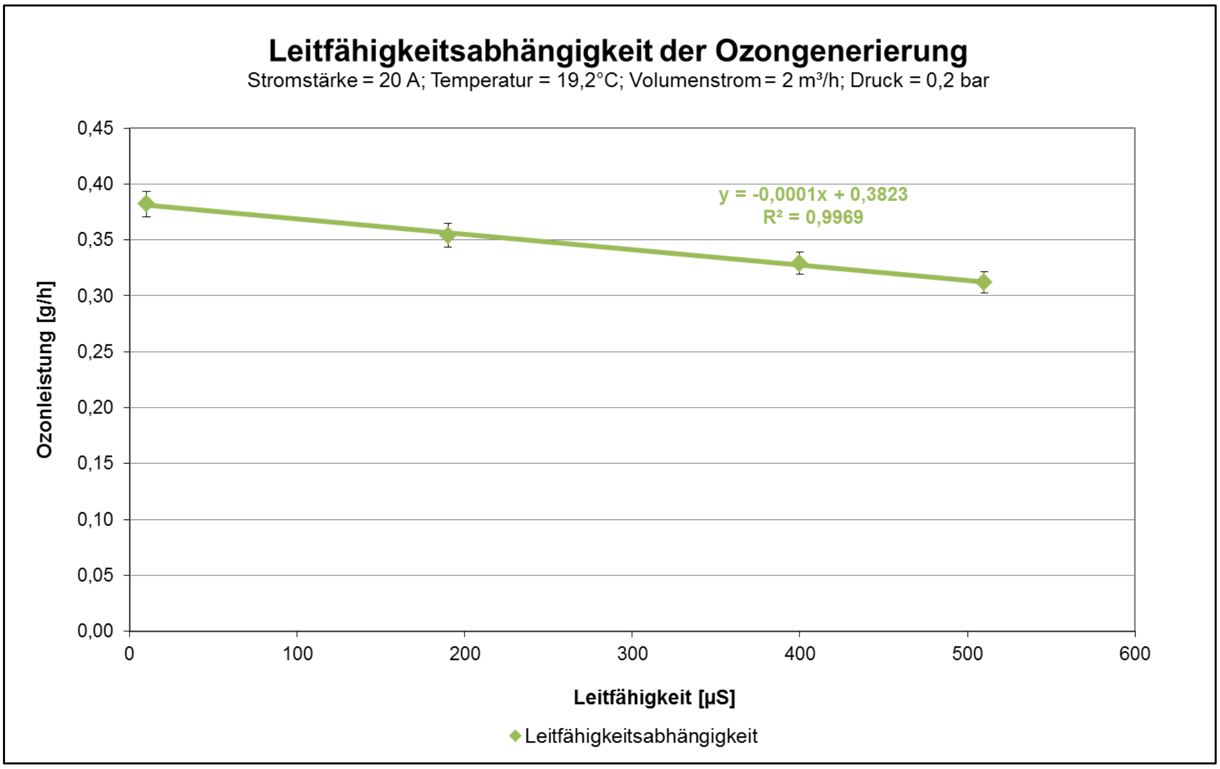


Abbildung 40: Leitfähigkeitsabhängigkeit der Ozongenerierung

4.1.4 Druckabhängigkeit der Ozonerzeugung

Gemäß dem Henry´schen Gesetz bestünde die Möglichkeit, die Ozongenerierungsleistung durch die Erhöhung des Systemdrucks aufgrund der dazu direkt proportional steigenden Ozonlöslichkeit zu verbessern. Gerade in Anbetracht der Verwendung einer Reinigungsarmatur, die während einer Tankdesinfektion einen höheren Systemdruck verursacht, erscheint dieser potentielle Optimierungsfaktor als günstig.

In Ermangelung eines Drucksensors an der Laboranlage werden die Versuche zur Ermittlung der Druckabhängigkeit mit dem Oberflächendesinfektionsdemonstrator durchgeführt. Hierfür wird jedoch nur ein Strang mit einem maximalen Volumenstrom von 4 m³/h und 80 A Strombeaufschlagung gewählt. Trotz der Charakteristik als Vorversuch wird dennoch bereits auf die 1. Reaktorstudie zurückgegriffen (s. 4.2.2), die als vorerst optimale Konfiguration für die Versuche mit der Demonstrationsanlage eingesetzt wird. Nach Einstellung des gewünschten Volumenstroms im Durchlauf (0,5, 1, 2, 4 m³/h) ergibt sich durch die Variation des Auslaufventils der angestrebte Systemdruck (0,0, 1,0, 2,0 $bar_ü$). Durch Anlegen einer Stromstärke von 10, 40 oder 80 Ampere (entspricht 18, 73 und 146 mA/cm² Stromdichte) resultieren die in Abbildung 41 gezeigten Betriebszustände. Jeder der insgesamt 12 Betriebszustände wurde durch eine Dreifachbestimmung der Ozonkonzentration und die entsprechende Umrechnung auf die Stromausbeute überprüft.

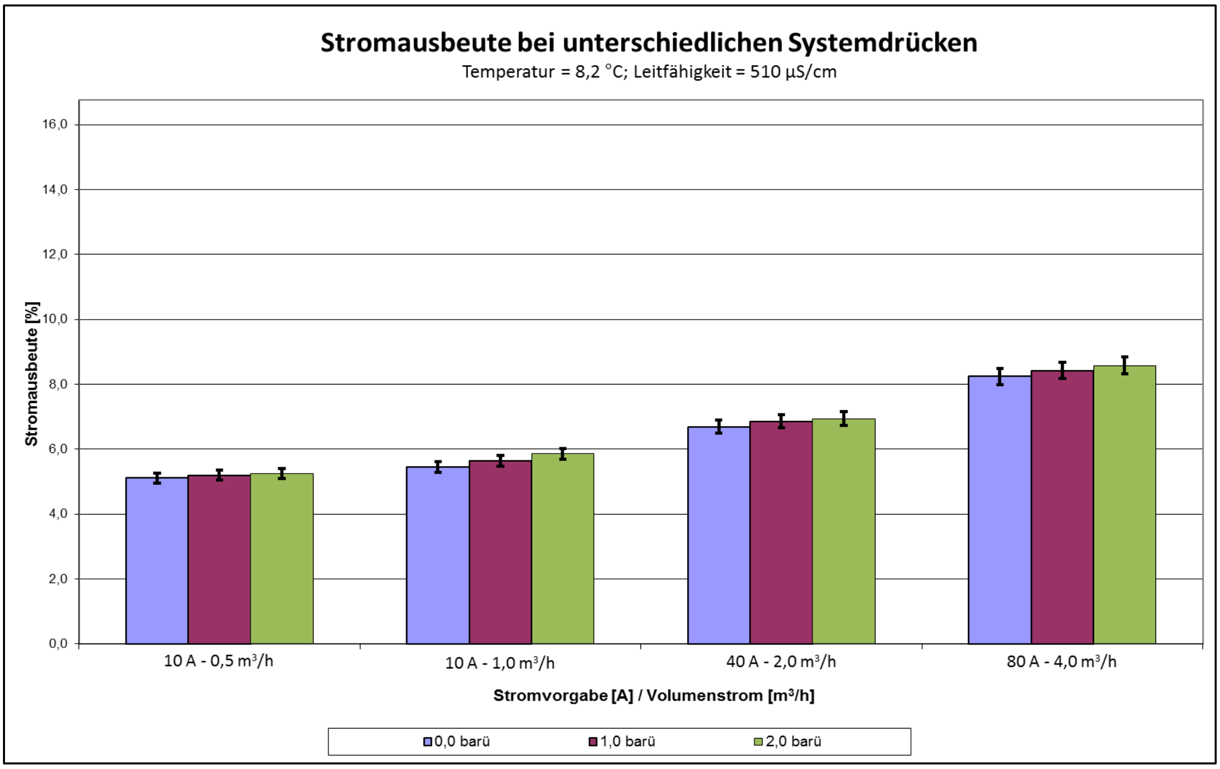


Abbildung 41: Stromausbeute in Abhängigkeit vom Systemdruck

Bei den oben dargestellten vier Betriebszuständen ergeben sich bei beinahe atmosphärischem Druck (der Rohrreibungsverlust bis zum Ausgang des Demonstrators wurde nicht als Gegendruck mit eingerechnet) und bei den beiden Überdrücken sehr ähnliche Werte, wobei der Druck zwar augenscheinlich einen Einfluss auf die Stromausbeute hat, der sich jedoch wider Erwarten immer im Bereich von ≤ 5 % des Absolutwerts einpendelt.

4.1.5 Zyklische Systeme auf Laborebene

Als Vorbereitung für die verfahrenstechnischen Versuche mit der Demonstrationsanlage (s. 4.4) und die mikrobiologischen Versuche wird die mehrmalige Elektrodenwirkung, also der zyklische Ozonaufbau, gezielt auf Laborebene validiert. Dies kann Anhaltspunkte über später zu erwartende Konzentrationen bei der realen Tankdesinfektion geben. Ebenso wird hierdurch der Einfluss der wiederkehrenden Elektrolyse via BDD-Elektroden charakterisiert.

Wie bereits bei den Halbwertszeitversuchen wird dieser zyklische Ozonaufbau bei diversen Volumenströmen und Stromstärken mit der Laboranlage überprüft. Mittels Pufferbehälter (mit Leitungsvolumen ca. 2 l) und den Konstanten Stromstärke (in Abbildung 42 4,0 Ampere) und Volumenstrom (4,0 l/min) wird die Ozonkonzentration isotherm bei 17 °C über eine desinfektionsrelevante Zeitspanne, i. d. R. 40 Minuten, auf einen Höchstwert gebracht, um dann nach dem Ausschalten der Elektrode den üblicherweise exponentiellen Ozonabbau sichtbar zu machen. Ein Teil dieser Versuche wird für die Ermittlung der Halbwertszeiten (s. 4.1.1) verwendet.

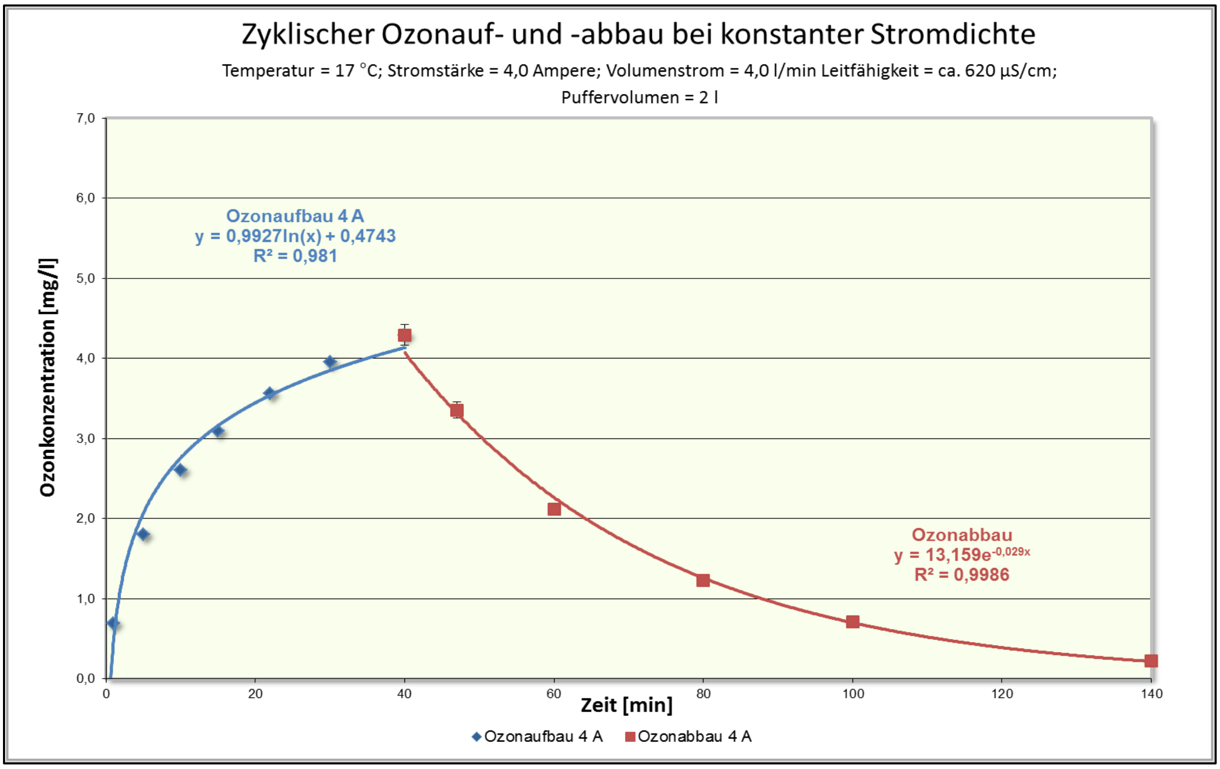


Abbildung 42: Ozonaufbau bei 4 A Stromstärke und Ozonabbau bei 17°C

Die oben stehende Abbildung 42 steht stellvertretend für eine Reihe von Versuchen, die auf ähnliche Art und Weise durchgeführt wurden. Stets kann jedoch wie im obigen Beispiel eine logarithmische Abhängigkeit des Ozonaufbaus und ein der Theorie entsprechender exponentieller Ozonabbau festgestellt werden. Trotz der fehlenden Definition des Logarithmus´ am Nullpunkt des Koordinatensystems lässt sich durch Verlängerung der Trendlinie auch hier eine annähernd exakte Weiterführung der Funktion bis zum Ursprung feststellen. Innerhalb von 40 Minuten werden bei der angewendeten Stromstärke von 4 Ampere knapp über 4,0 mg/l Ozon in Lösung erreicht. Ebenso charakteristisch für die Versuche unter definierten Laborbedingungen sind die durchweg kleinen Konfidenzintervalle (in Abbildung 42 nur selten erkennbar), die für die Verwendung der Indigocarminmethode sprechen.

4.1.6 Elektrodenstackdauerbetrieb

Spannungs- und Widerstandsentwicklung im Dauerbetrieb

Um die generelle Stromdichte bei der Verwendung von BDD´s fixieren bzw. limitieren zu können, wird unten aufgeführter Langzeittest durchgeführt. Über 48 Stunden können mittels Datenaufzeichnung und Vergleich der resultierenden Klemmspannungen für den Langzeitbetrieb optimale Betriebspunkte gefunden werden. Zusätzlich soll die Verkalkung der BDD-Elektroden sichtbar gemacht werden.

Durch Anlegen dreier verschiedener Stromdichten (30, 60 und 120 mA/cm^2) an einer 4 g/h-Elektrode an ergibt sich ein Einschaltwiderstand, der sich während der Versuchslaufzeit entwickelt. Wiederum wurde wegen der nicht ausreichenden Sensorik der Laboranlage (Alarmfunktionen für den durchgehenden Betrieb nicht ausreichend) die Demonstrationsanlage gewählt, jedoch eine neuwertige 4g/h-Elektrode statt der

Standardausrüstung des Demonstrators verwendet. Auf das Einfügen von Vertrauensbereichen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Generell lagen die Abweichungen im Bereich von ± 0,1 V, was in Anbetracht der Absolutwerte der Klemmspannung nur marginale Abweichungen zur Folge hat. Die 4minütigen Umpolzyklen wurden ebenfalls der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet.

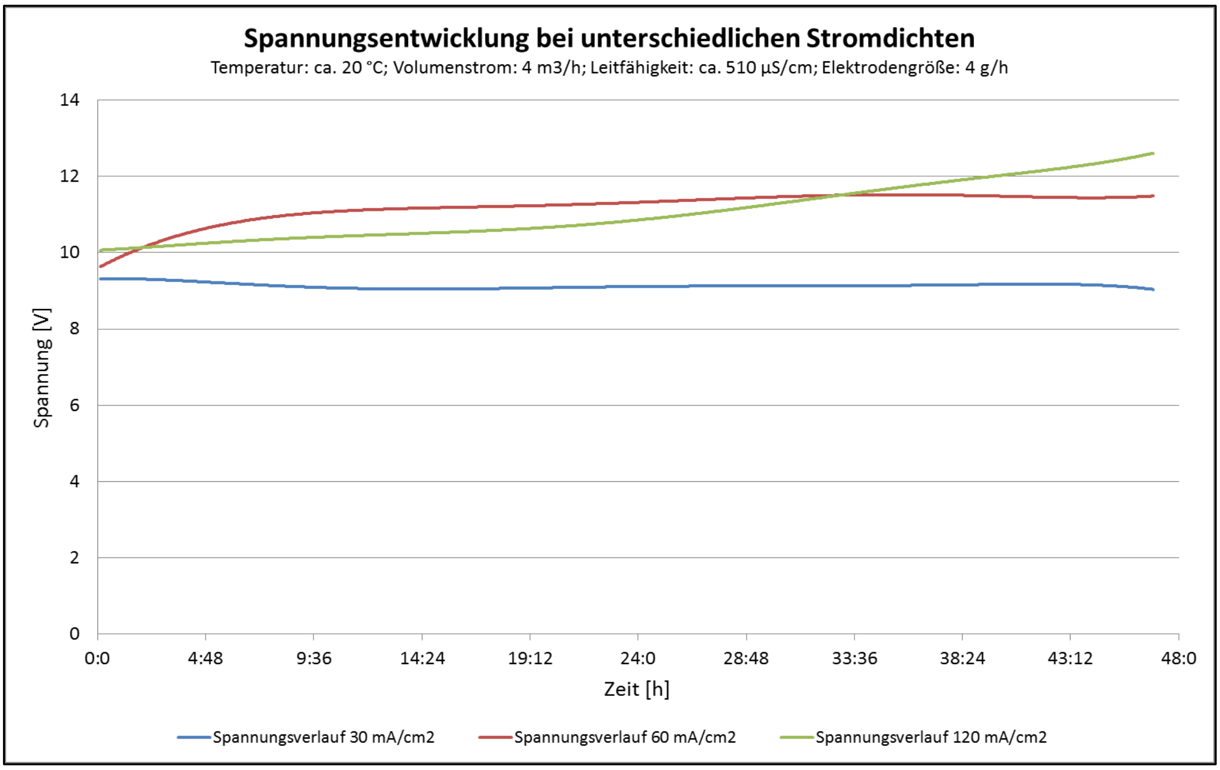


Abbildung 43: Spannungsentwicklung bei unterschiedlichen Stromdichten

In Abbildung 43 sind tendenzielle Entwicklungen beobachtbar. So stagniert die Spannung, also auch der Widerstand, bei Verwendung einer Stromdichte von 60 mA/cm^2 nach kurzzeitigem Anstieg um ca. 1 Volt auf gut 11 V. Beim Anlegen von 30 mA/cm^2 ist keinerlei Anstieg der Spannung bemerkbar, man kann sogar einen leichten Potentialabfall feststellen, während bei 120 mA/cm^2 vor allem gegen Ende des Versuchs ab ca. 30 Stunden Laufzeit ein deutlicher Spannungsanstieg messbar ist. Die Spannung zu Beginn bildet ebenfalls eine klare Stromdichtenabhängigkeit ab, bei der niedrigen Stromdichte (ca. 9,3 V) liegt sie klar unter der der mittleren (ca. 9,6 V) und der hohen Stromdichte (ca. 10,1 V).

<u>Ozonleistungsentwicklung über längere Betriebsphasen</u>

In Verbindung mit der im letzten Punkt festgestellten Verkalkung kann bei Praxisanlagen für die Wasseraufbereitung, die bereits mit BDD-Elektroden ausgestattet sind, auch ein Leistungsverlust über die Betriebsdauer festgestellt werden. Wiederum wird nur exemplarisch auf diesen Sachverhalt eingegangen.

Bei den Praxisanlagen handelt es sich beide Male um 4 g/h-Elektroden, die für die Brauchwasserversorgung von Brauereien eingesetzt werden. Standardmäßig wird jeweils ein Leistungstest durchgeführt, einmal direkt nach dem Einbau des Stacks, einmal nach der jeweiligen Betriebsphase. Die Kontrolle bei identischen Volumenströmen, Temperaturen und Wasserleitfähigkeiten (Analysen der Brauereien) gewährleistet die absolute Vergleichbarkeit der Leistungstests und damit der Elektrodenperformance.

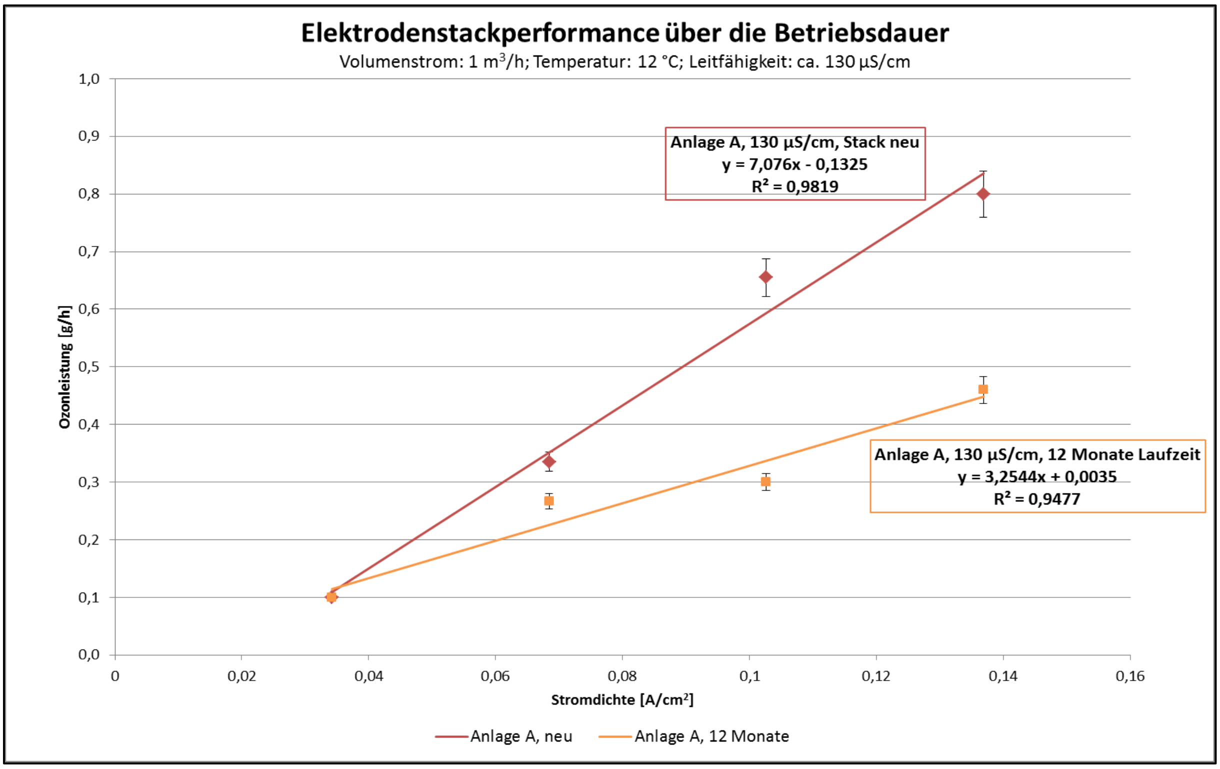


Abbildung 44: Elektrodenstackperformance bei 1 m³/h, Anlage A

Die Ozonleistung des Stacks in Anlage A verringert sich innerhalb der 12monatigen, durchgehenden Betriebsphase um etwa 50 %, vor allem im Bereich höherer Stromdichten. Während anfangs noch ca. 0,8 g/h Ozon produziert werden (Reaktor nicht strömungsoptimiert), können nach einem Jahr Betrieb nur noch maximal 0,4 g/h erreicht werden. Auffallend ist die kaum sinkende Ozonleistung im niedrigen Stromdichtenbereich. Die Leitfähigkeit des Wassers liegt bei dieser Anwendung bei 130 µS/cm, also verhältnismäßig niedrig für eine Trinkwasseranwendung.

Der Stack in Anlage B, die mit Trinkwasser der Leitfähigkeit 260 µS/cm gespeist wird, verliert bereits innerhalb von 3 Monaten knapp 60 % seiner Ozonleistung, wiederum eher im Bereich der höheren Stromdichten. Direkt nach Einbau ist der Wert bei ca. 1,8 g/h angesiedelt, nach 13 Wochen Betriebsphase nur noch bei etwa 0,8 g/h. (s. Abbildung 45)

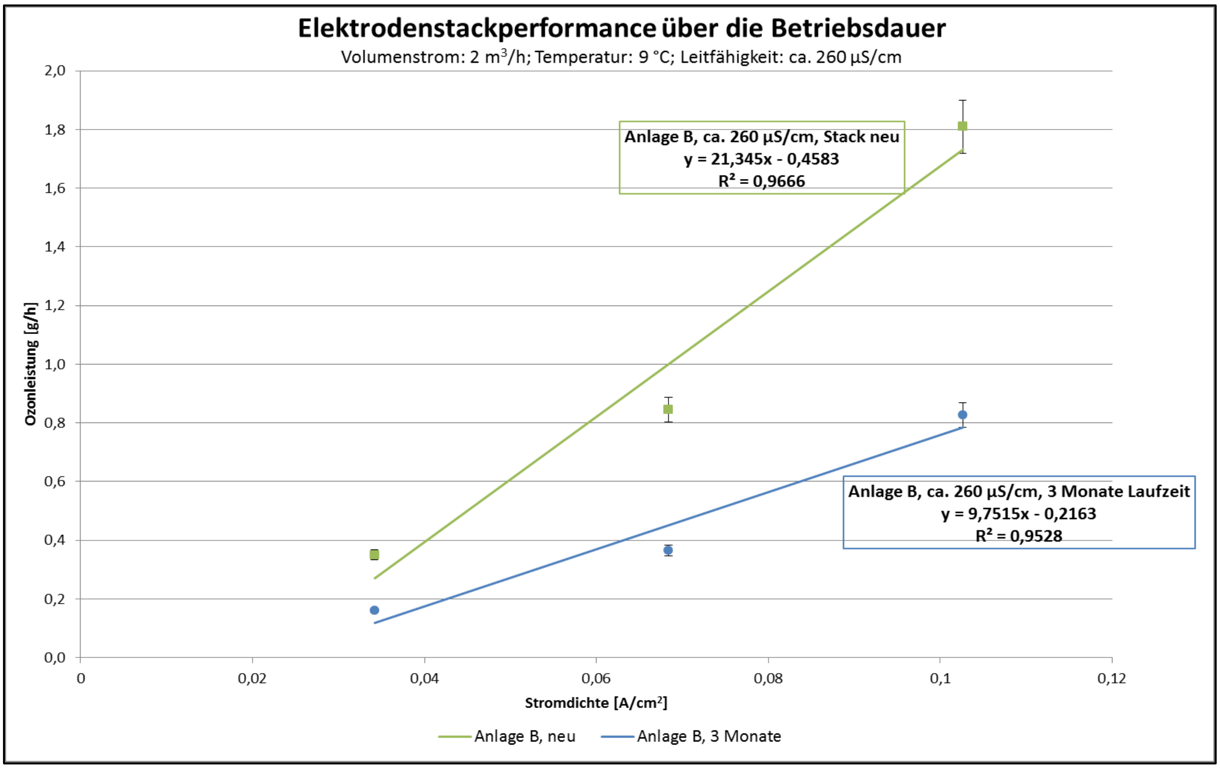


Abbildung 45: Elektrodenstackperformance bei 2 m³/h, Anlage B

4.1.7 Entkalkungsroutinen und –erfolge

Die folgenden Versuche wurden in einem gemeinsamen Projekt mit der Arbeitsgruppe Elektrochemie des Karl-Winnacker-Instituts der Dechema e. V. durchgeführt. Die Expertise der Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen und der Atom-Absorptions-Spektroskopie liegt allein beim Personal des Karl-Winnacker-Instituts; sämtliche Ergebnisse sind auch bereits im Abschlussbericht zum Projekt „Entwicklung eines elektrochemischen Moduls zur kombinierten Wasserdesinfektion und Kalkprävention“, IGF-Nr. 15506N, aufgeführt.

Festlegung einer Polarisationsroutine

Der bereits in der Praxis festgestellte Einfluss der Umpolungen auf die Verkalkungsintensität gibt Grund zur Annahme, dass die Ozonproduktion ebenfalls innerhalb eines Polarisationszyklus´ abfällt. Dieser Einfluss wird anhand von Leistungstests mit einem 1g/h-Elektrodenstack an der halbtechnischen Versuchsanlage bei Umpolintervallen von 4, 15 und 30 Minuten überprüft. Die Wasserqualität beläuft sich auf 38 – 48 µS/cm, Druck (0,5 $bar_{ü}$), Temperatur (15 °C) und Volumenstrom werden ebenfalls normiert.

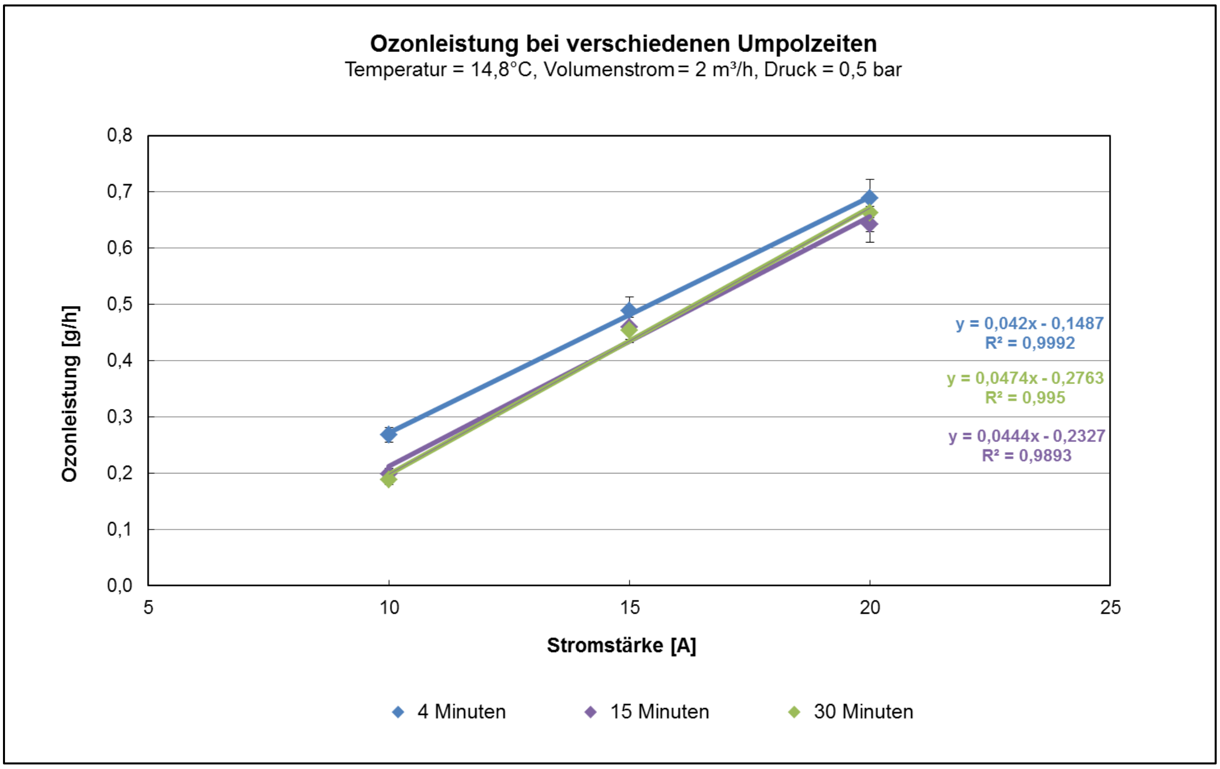


Abbildung 46: Ozonleistung bei verschiedenen Umpolzeiten (Mangold, et al., 2011)

Die Ozonleistung liegt beim standardisierten Leistungstest bei kurzen Umpolintervallen (4 Minuten) höher ist als bei längeren Umpolintervallen. Die bei Umpolintervallen von 15 und 30 Minuten ermittelten Ozonleistungen sind nahezu identisch.

Zur Verifizierung der Vermutung einer Kalkabscheidung, vor allem von Calciumverbindungen, werden Versuche mit den Umpolintervallen 15 Minuten und 30 Minuten durchgeführt. Die Fixierung auf Calciumverbindungen ergibt sich aus den Voruntersuchungen im Kühlturmsektor, in denen überwiegend Calcium (Calcit) und annähernd kein Magnesium in den Kalkagglomeraten festgestellt werden konnte. (s. Abbildung 17 und Abbildung 18) (Becker, 2007) (Becker, et al., 2008) (Mangold, et al., 2011)

Kürzere Umpolintervalle sollten die Verkalkung der Elektroden verringern, daher wird erwartet, dass der Elektrodenstack bei Umpolintervallen von 30 Minuten stärker verkalkt, bzw. die Leitfähigkeit im Kreislauf stärker abnimmt als bei Umpolintervallen von 15 Minuten.

Abbildung 47 zeigt die Abnahme der Leitfähigkeit und der Calcium-Konzentration im Kreislauf während der 19stündigen Betriebsphase eines 1g/h-Stacks mit 20 A in Leitungswasser. Die Leitfähigkeit wird über die Online-Sensorik ermittelt, die Bestimmung der Calcium-Konzentration erfolgt mittels Atomabsorptionsspektroskopie. Aus der Abbildung geht hervor, dass sowohl die Leitfähigkeit, als auch die Calcium-Konzentration bei Intervallen von 15 und 30 Minuten in vergleichbarem Maße abnehmen. Daraus lässt sich schließen, dass die Kalkabscheidung wie auch die Ozonerzeugung bei verhältnismäßig langen Umpolintervallen unabhängig von dem eingestellten Umpolintervall ist.

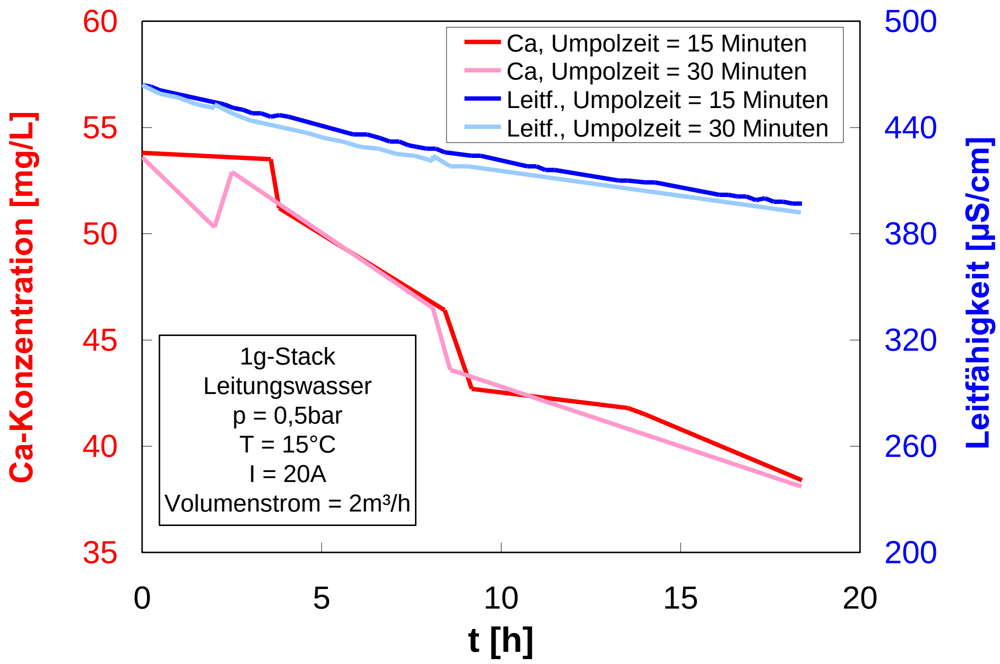


Abbildung 47: Abnahme der Leitfähigkeit und Calciumkonzentration im Versuchskreislauf bei Umpolintervallen von 15 und 30 Minuten (Mangold, et al., 2011)

Um die Auswirkungen einer gezielten Ver- und anschließenden Entkalkung auf die Ozongenerierungsleistung zu untersuchen, wird die Ozonproduktion des 1g/h-Stacks vor und nach der ersten, gezielten Verkalkung (19 h bei 20 A mit einem Umpolintervall von 30 Minuten) und nach einer Entkalkung (2 h in 1molarer HCl) mittels Indigocarminmethode ermittelt und verglichen. Vor diesem Versuch ist der verwendete 1g/h-Elektrodenstack ausschließlich in vollentsalztem Wasser betrieben worden, weshalb davon auszugehen ist, dass sich auf dem Stack vor Versuchsbeginn noch keine Kalkablagerungen gebildet haben.

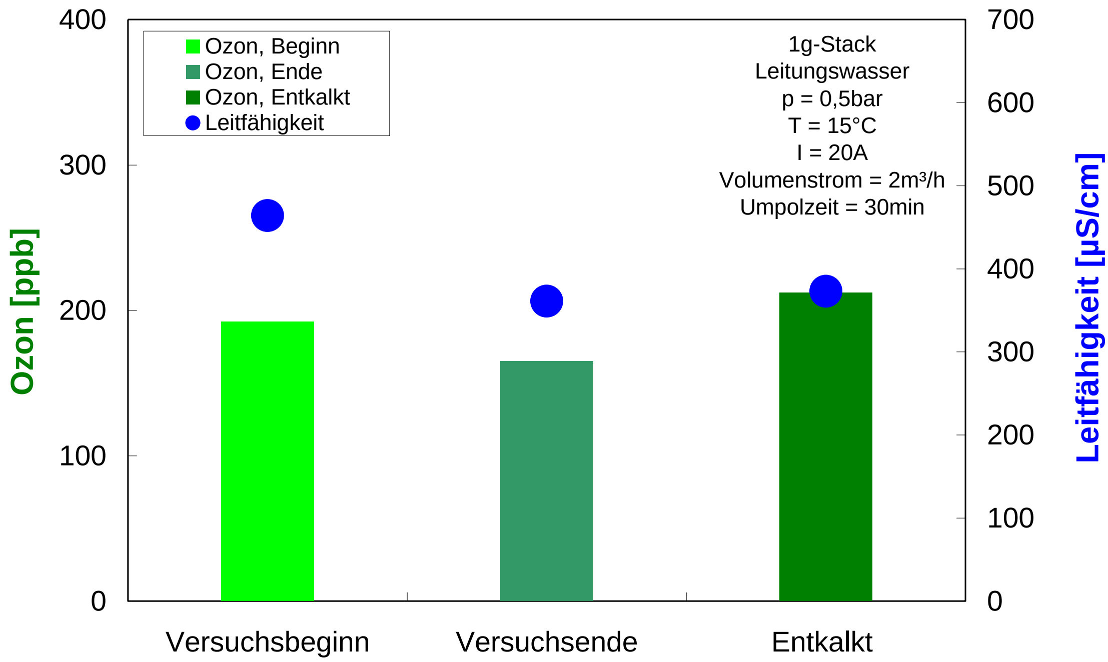


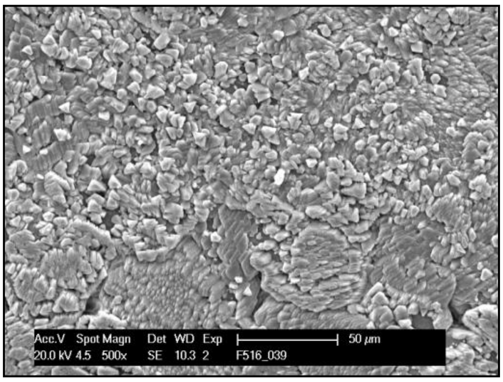
Abbildung 48: Ozonproduktion und Leitfähigkeit im Normalbetrieb, nach gezielter Verkalkung (19 h mit 20 A und 30 min. Umpolintervall) und nach der Entkalkung (2 h mit 1molarer HCl) (Mangold, et al., 2011)

Sowohl die Leitfähigkeit, als auch die Ozonproduktion nehmen im Kreislaufbetrieb ab (s. Abbildung 48). Zum Entkalken werden die Elektroden im ausgebauten Zustand zwei Stunden lang bei Raumtemperatur in eine 1M HCl-Lösung getaucht. Nach diesem Vorgang (und einer Klarwasserspülung des Stacks) steigt die Ozonproduktion wieder an. Die geringe Leitfähigkeitserhöhung im Kreislauf am Versuchsende ist darauf zurückzuführen, dass der verkalkte Stack vor der Entkalkung weitere 3 Tage unbetrieben im Kreislauf verblieb. So konnte sich ein Teil des Kalkbelags wieder auflösen. Nach dem Entkalken ist die Ozonproduktion geringfügig höher als mit dem verkalkten Elektrodenstack. Der Einfluss der höheren Leitfähigkeit nach der Entkalkung bestätigt diese Annahme nochmals.

Mit den bei Anwendern verkalkten Elektrodenstacks werden auf Basis des Vorversuchs mit Salzsäure zur Entkalkung Versuche zur Beseitigung der Kalkablagerungen mit verschiedenen Säuren durchgeführt.

Dazu werden die Stacks demontiert und jeweils eine Probe einer Einzelelektrode und einer Nafion-Membran über Nacht bei Raumtemperatur in 1molare Salzsäure, 0,3- und 1molare Zitronensäure, sowie 1molare Essigsäure getaucht.

Die so entkalkten Proben werden im REM untersucht und mit verkalkten sowie neuen, kalkfreien Elektroden- und Membran-Proben verglichen.



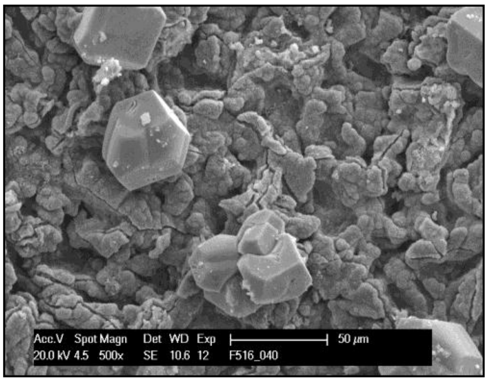
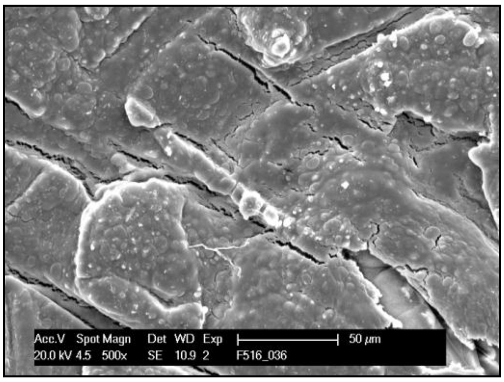


Abbildung 49 und 50: REM-Aufnahmen einer neuen (links) und einer verkalkten (rechts) BDD-Elektrode (Mangold, et al., 2011)

Die Abbildungen oben und unten zeigen neue, kalkfreie Elektroden- und Membranoberflächen im Vergleich zu verkalkten Oberflächen.



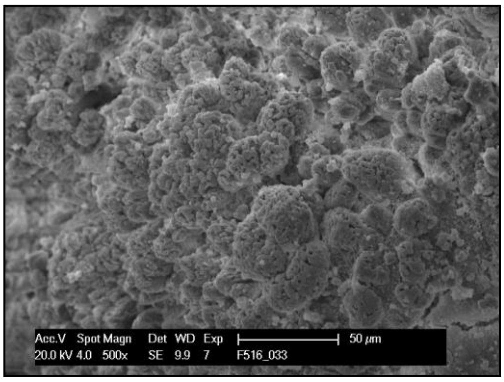
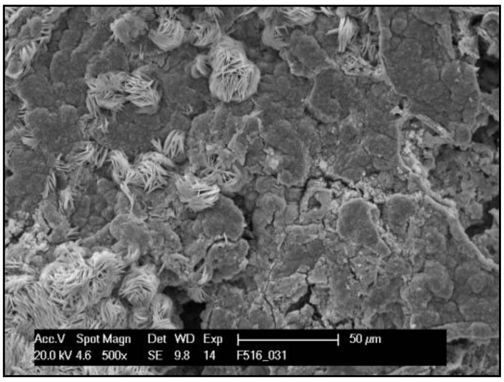


Abbildung 51 und 52: REM-Aufnahme einer neuen (links) und einer verkalkten (rechts) Membran (Mangold, et al., 2011)

Nach dem Entkalken mit 0,3molarer Zitronensäure sind noch Ablagerungen auf der Oberfläche erkennbar, die jedoch eine andere Struktur aufweisen (s. Abbildung 53), während nach dem Entkalken mit 1molarer HCl der Kalk vollständig entfernt wurde. Vergleicht man die Oberfläche einer gereinigten (s. Abbildung 53 und Abbildung 54) mit der einer neuen (s. Abbildung 49) Elektrode, erkennt man, dass sich die Struktur der Oberfläche leicht verändert hat. Dies ist jedoch auf die elektrochemische Belastung der BDD-Elektroden im Betrieb und weniger auf die Säurebehandlung zurückzuführen.



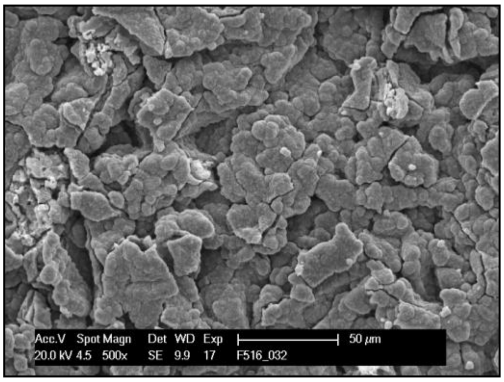
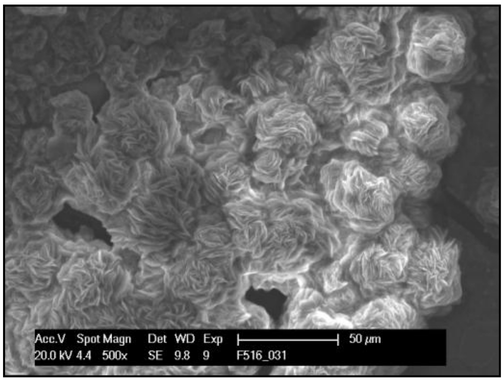


Abbildung 53 und 54: REM-Aufnahmen nach Behandlung einer verkalkten Elektrode mit 0,3molarer Zitronensäure (links) und 1molarer Salzsäure (rechts) (Mangold, et al., 2011)

Auch bei der Reinigung der verkalkten Membranen mit 0,3molarer Zitronensäure bleiben Kalkrückstände mit im Vergleich zum Ausgangszustand veränderter Struktur auf der Membranoberfläche zurück (s. Abbildung 55), während die Reinigung mit 1molarer Salzsäure optisch zum vollständigen Lösen des Kalkbelags führt (s. rechtes Bild).



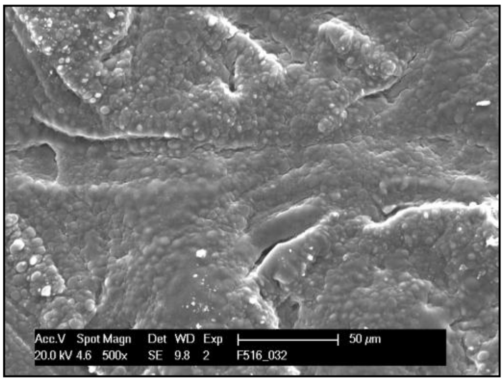


Abbildung 55 und 56: REM-Aufnahmen nach Behandlung einer verkalkten Membran mit 0,3molarer Zitronensäure (links) und 1molarer Salzsäure (rechts) (Mangold, et al., 2011)

Abbildung 57 und Abbildung 59 zeigen, dass Zitronensäure höherer Konzentration (1molar) den Kalk optisch vollständig von den Elektroden- und Membran-Oberflächen lösen kann, ebenso wie 1molare Essigsäure (s. Abbildung 58 und 60).

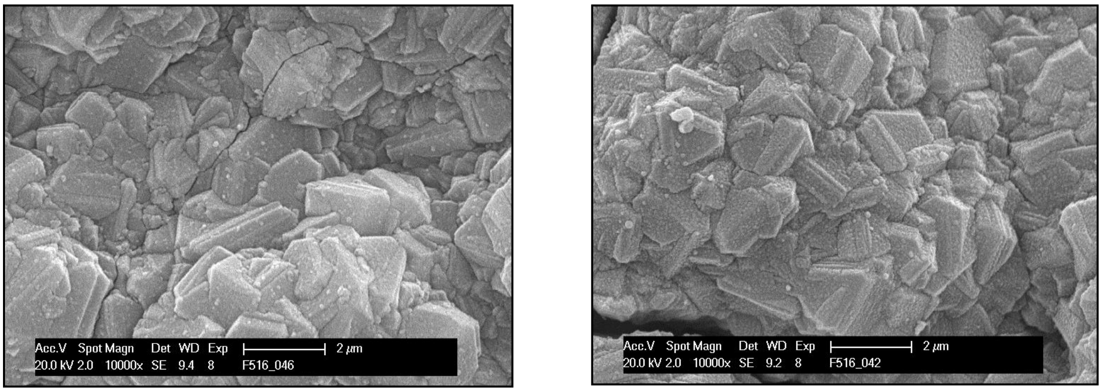


Abbildung 57 und 58: REM-Aufnahme nach Behandlung einer verkalkten Elektrode mit 1molarer Zitronensäure (links) und 1molarer Essigsäure (rechts) (Mangold, et al., 2011)

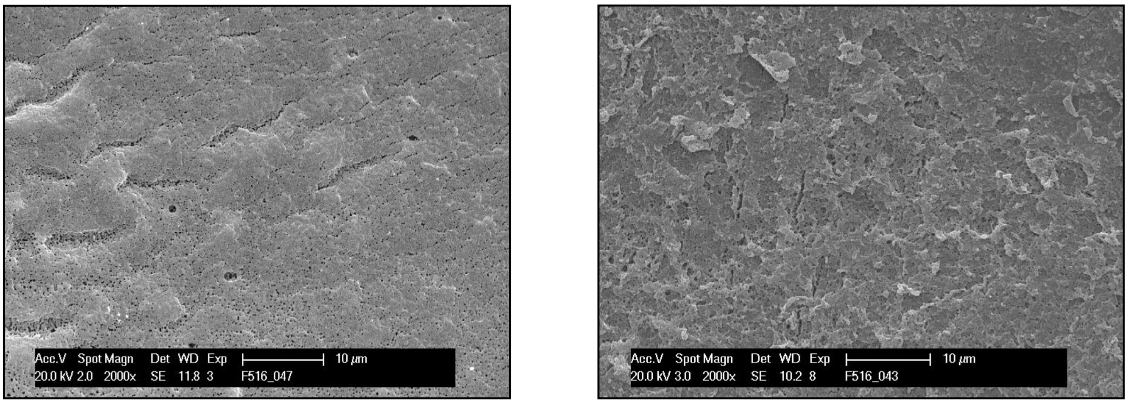


Abbildung 59 und 60: REM-Aufnahme nach Behandlung einer verkalkten Membran mit 1molarer Zitronensäure (links) und 1molarer Essigsäure (rechts) (Mangold, et al., 2011)

Basierend auf diesen Ergebnissen wird der letzte Versuch dieser Reihe mit 1molarer HCl durchgeführt.

Entkalkung und Membranwechsel an einem "real" verkalkten Stack

Zur Eruierung des Einflusses der Entkalkung und einem nachgeschalteten Membranwechsel wird die Ozonproduktion eines während des Betriebes in hartem Wasser (bei einem Endanwender) verkalkten 4g-Stacks vor und nach der Reinigung mit Salzsäure und wiederum nach dem einem Austausch der Membranen untersucht.

Zum Entkalken werden die Elektroden wieder demontiert und 4 Stunden lang bei Raumtemperatur in 1molare HCl-Lösung getaucht. Zusätzlich werden alle 4 Membranen des 4g-Stacks gegen neue Membranen ausgetauscht. Abbildung 61 zeigt, dass die stark verkalkte Elektrode nach der Reinigung und dem Austausch der Membranen (s. Abbildung 61) optisch kaum noch von einem neuen Elektrodenstack zu unterscheiden ist.

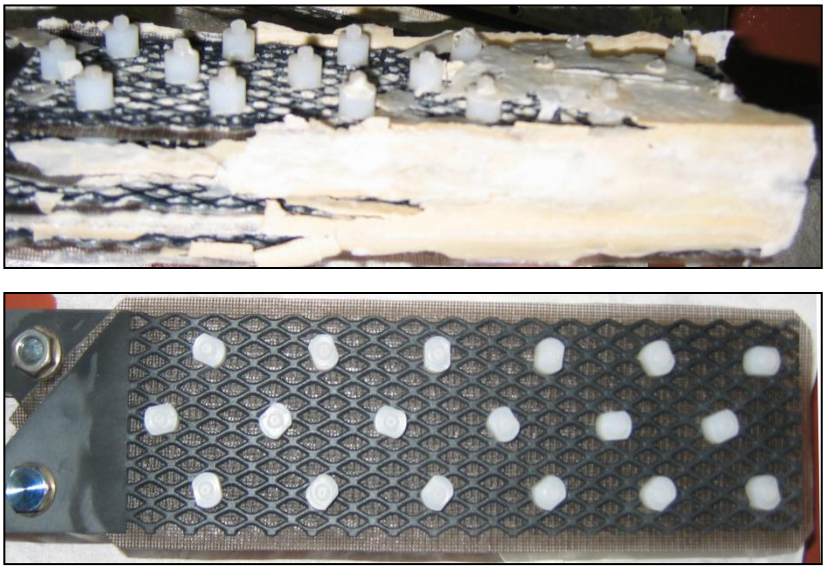


Abbildung 61 und 62: 4g/h-Elektrodenstack mit starken Verkalkungen nach dem Betrieb in hartem Wasser (oben) und nach Reinigung in 1molarer Salzsäure und Tausch der Membranen (unten)

In den vor und nach der Entkalkung und nach dem Austausch der Membranen durchgeführten Leistungstests (s. Abbildung 63) zeigt sich, dass die Ozonleistung des verkalkten Stacks um 30 – 50 %, also deutlich niedriger ist als die des entkalkten Stacks. Durch den Austausch der Nafion-Membranen steigt die Ozonproduktion nochmals stärker – auf knapp die doppelte Leistung – an als durch die Entkalkung mit Salzsäure allein.

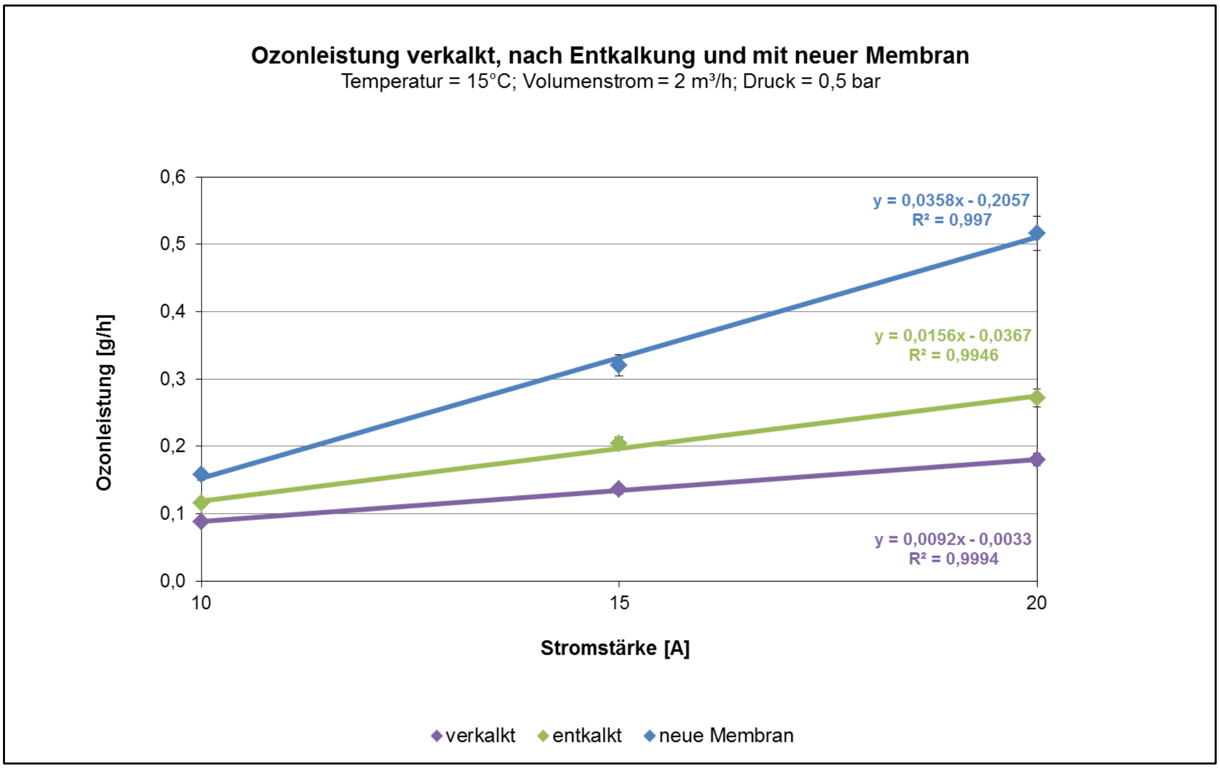


Abbildung 63: Ozonleistung an einem verkalkten 4g/h-Elektrodenstack vor und nach Entkalkung und nach Membrantausch (Mangold, et al., 2011)

4.2 Konzeption und Konstruktion des Reaktorgehäuses

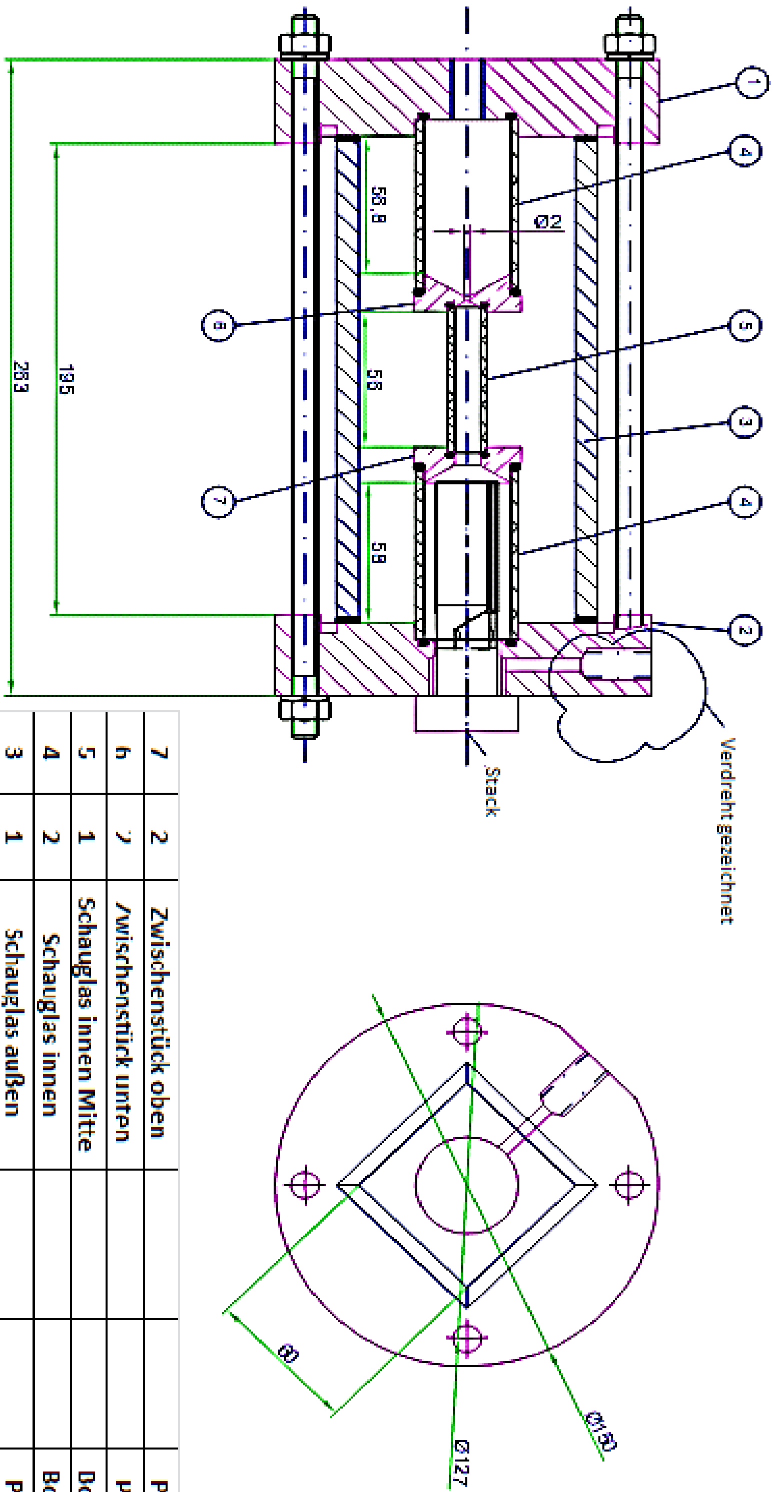
4.2.1 Optisch zugänglicher Laborreaktor

Konstruktion und Bau

Im Folgenden wird das für die hydraulischen Validierungen und die optischen Untersuchungen aufgebaute Reaktorgehäuse im Labormaßstab vorgestellt und beschrieben. Wichtige Konstruktionsvorgabe ist die optische Zugänglichkeit des Systems, weswegen die meisten Bestandteile aus PMMA (Plexiglas) oder Borsilikatglas gefertigt sind.

Der in Abbildung 64 dargestellte Reaktor besteht aus einer mittels Gewindebolzen verschraubten Stapelung von Einzelsegmenten. Diese Modellbauweise erlaubt es jederzeit, Einzelteile für Versuchsdurchgänge auszutauschen. Die Abdichtung erfolgt durch O-Ringe, deren Beständigkeit gegenüber Ozon wegen des Werkstoffs EPDM als ausreichend eingestuft wird. Die Elektrode, die zur Validierung eingesetzt wurde, verfügt über eine Fläche von 50 cm^2, besteht aus einer Anode und einer Kathode und besitzt eine maximale Ozonleistung von 0,25 g/h bei 5 Ampere.

Die Aufnahme der Elektrode wird über eine Kunststoffverschraubung realisiert, um versch. Anströmungswinkel einstellen zu können (s. Pos. 4). Zwei Halteflansche (s. Pos. 1 + 2), die über Gewindebolzen (s. Pos. 3) fixiert werden, dienen zur Stabilisierung und Aufnahme des Innenlebens. Ein aus Plexiglas gefertigter Strömungskonzentrator (s. Pos. 7) erfüllt die Aufgabe, den Flüssigkeitsstrom möglichst druckverlustfrei (Böschungswinkel von 30°, kantenlos) zu kanalisieren und dennoch einsehbar zu machen, während eine wechselbare Düsenarmatur (s. Pos. 6) zur Einstellung der optimalen Druckverhältnisse im Reaktorraum dient. Ein in der Hauptnennweite DN 10 der Anlage gefertigtes Zwischenstück (s. Pos. 5) fungiert als Beruhigungszone und vergleichmäßigt die Strömung gemäß geltender GMP-Richtlinien.



Pos.	Menge	Benennung	Zeichnungs-Nr./Typ	Hersteller	Werkstoff	Abmessung
7	2	Zwischenstück oben			Plexiglas	Ø42x14
6	2	Zwischenstück unten			Plexiglas	Ø42x16
5	1	Schauglas innen Mitte			Borosilicat	Ø15x2,5x60
4	2	Schauglas innen			Borosilicat	Ø40x3x70
3	1	Schauglas außen			Plexiglas	72x72x6
2	1	Oberer Deckel			PVDF	Ø150x35
1	1	Unterer Deckel			PVDF	Ø150x35

Abbildung 64: Darstellung des für die Laboruntersuchungen verwendeten, optisch zugänglichen Reaktors

Versuche zur Optimierung der Konzentration an gelöstem Ozon

Alle folgenden Versuche wurden mit der Laboranlage und dem optisch zugänglichen Reaktor mit der Laborelektrode durchgeführt. Es gilt anzumerken, dass es sich hierbei um eine Elektrode mit nur 50 cm^2 Fläche handelt, die zudem nur ein Elektrodenpaket beherbergt. Die Wasserqualität entspricht Freisinger Stadtwasser, alle Versuche werden im einfachen Durchlauf durchgeführt.

Strömungsgeschwindigkeit bzw. Turbulenz im Reaktorraum

Die Überprüfung der Elektrodenperformance kann auch bei hydraulischen Untersuchungen einen Aufschluss über optimale Betriebsbedingungen liefern. Die Variation des Volumenstroms (1, 3, 4 und 6 l/min) und des angelegten Elektrolysestromes (0,5, 2,5 und 5,0 A) ermöglicht einen direkten Vergleich der einzelnen Betriebszustände über deren lineare Auftragung. Wie in Abbildung 65 ersichtlich ist, kommt es durch die Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit zu einer Leistungssteigerung. Während die Ozonleistungen bei 0,5 A Stromvorgabe bei allen Volumenströmen einheitlich bei ca. 0,04 g/h liegen, driften die Werte bei 2,5 A und vor allem bei 5 A stark auseinander. Zwischen 3 und 4 l/min gibt es sogar einen maximalen Leistungsunterschied von ca. 25 %. Durch die Berechnung der Reynoldszahl im Inneren des Reaktors bei den unterschiedlichen Volumenströmen lässt sich eine eindeutige Abhängigkeit der Elektrodenperformance von dieser dimensionslosen Kennzahl ableiten. (s. Abbildung 66)

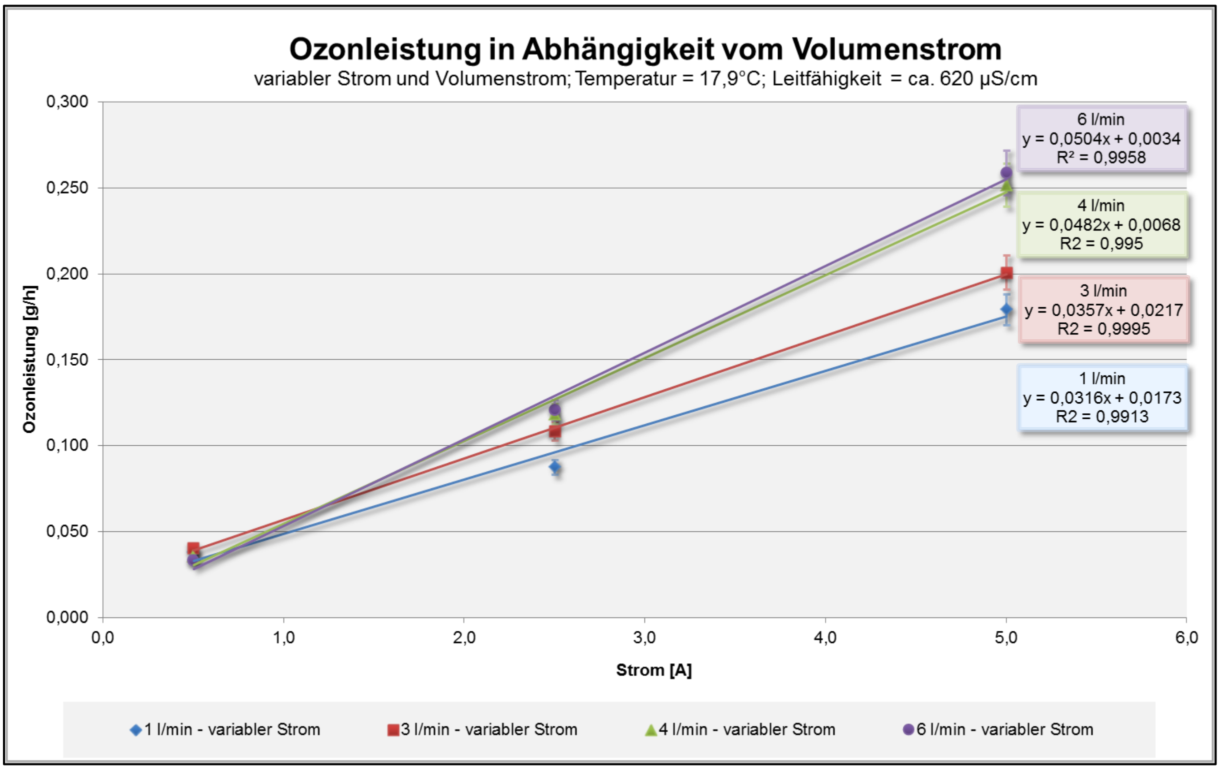


Abbildung 65: Ozonleistung in Abhängigkeit vom Volumenstrom

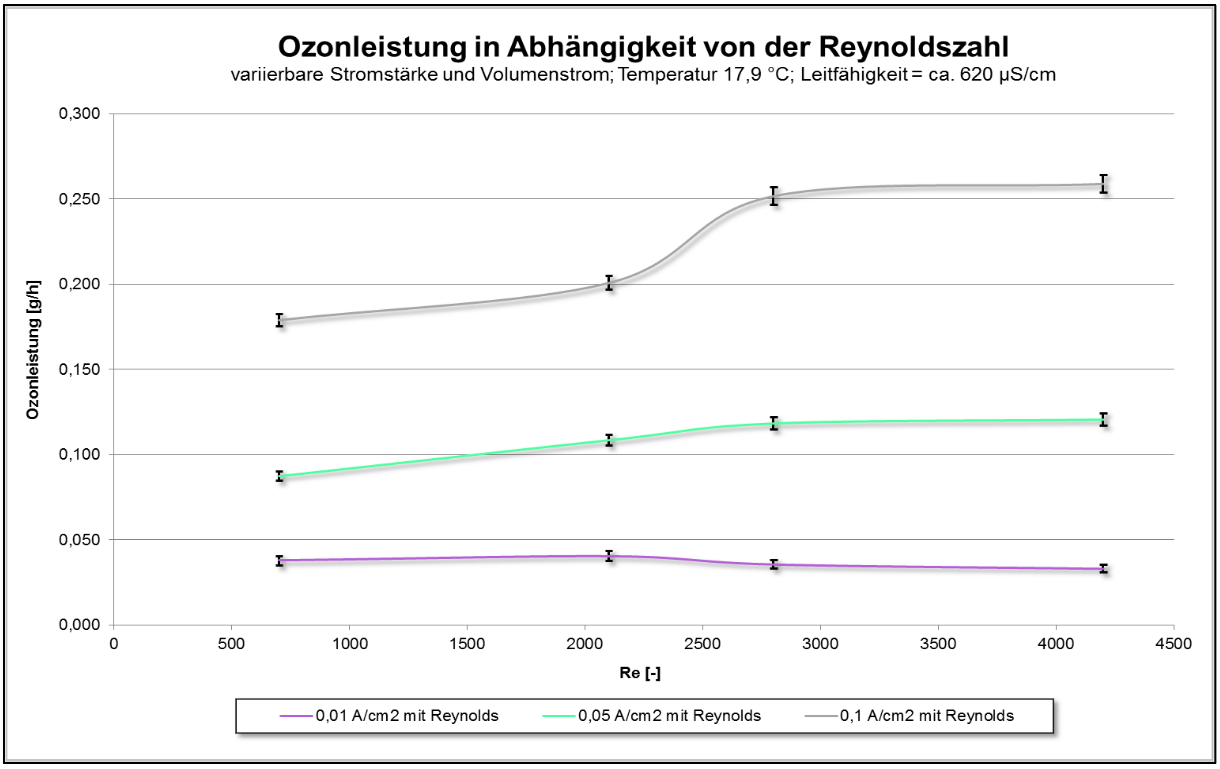


Abbildung 66: Ozonleistung in Abhängigkeit von der Reynoldszahl

Bei den drei unterschiedlichen Stromdichten werden sehr verschiedene Effekte sichtbar. Bei der sehr niedrigen Stromdichte von 10 mA/cm² sinkt die Ozonleistung bei der Überschreitung der kritischen Reynoldszahl in geringem Maße; dies entspricht der obigen Feststellung, dass die Ozonleistungen bei dieser Stromdichte in etwa identisch sind. Bei der mittleren Stromdichte ist bereits eine deutliche Steigerung bei der Überschreitung von Re = 2320 auszumachen, die bei der hohen Stromdichte bis zu einer Erhöhung um 25 % ansteigt. (s. auch Abbildung 65)

Anströmwinkel zur Elektrode

Durch die flexible Reaktoranordnung kann problemlos der Winkel der Anströmung (Wasser → plane Elektrodenoberfläche) zwischen 0° und 90° variiert werden. Maschinenbautechnisch macht nur eine Unterteilung im 45°-Schritten Sinn, da der Großteil der üblichen Verbindungselemente zum Bau eines Reaktors maximal über eine Achtelung des Einheitskreises verfügt. Die bereits bei der Überprüfung der Turbulenz als Optimalwert bestimmte Volumenstrom von 4 l/min und die Temperatur der Stadtwasserversorgung von 16,3° über beide Versuchsreihen sind ebenso wie die Stromvorgabe von 2,5 A als Vergleichsparameter anzusehen. Jede Messreihe wurde wiederum über eine Dreifachbestimmung mittels Indigocarminmethode abgesichert. Abbildung 67 zeigt die Ergebnisse der Auswertung.

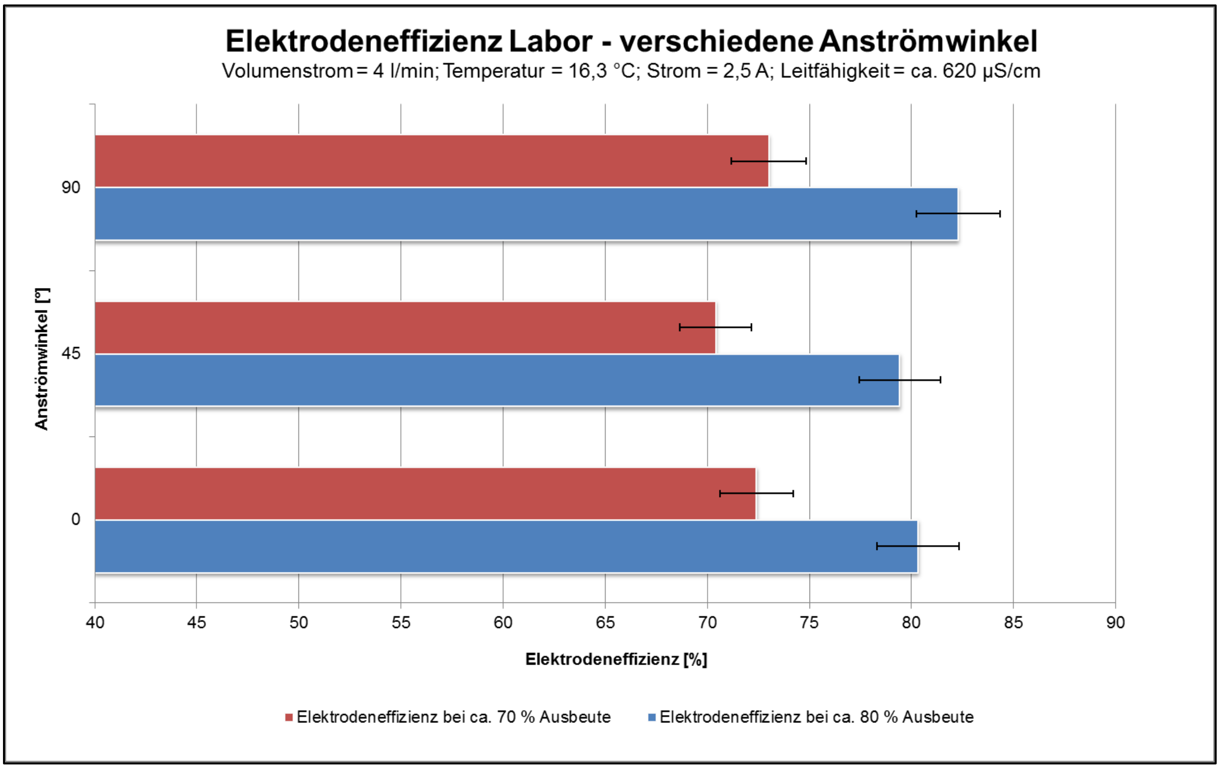


Abbildung 67: Prozentuale Elektrodeneffizienen bei verschiedenen Anströmwinkeln und nach Alterung der Elektrode

Die erste Versuchsreihe oben stehender Abbildung wurde nach nur kurzer Gesamtbetriebsdauer der Elektrode aufgenommen, die zweite nach einer längeren Betriebsphase. Die 90grädige Anströmung ergibt mit ca. 82 bzw. 73 % Elektrodeneffizienz die höchsten Werte, die bei 0° jedoch nicht weit unterschritten werden (ca. 80 bzw. 72 %). Bei einem Anströmwinkel von 45° resultiert ein größerer Unterschied (Werte von ca. 79 bzw. 70 %), verglichen mit den Werten der 90°-Anströmung.

Differenzdruckoptimum für den Ozoneintrag über eine Düsenarmatur

Für diese Evaluierung wurden austauschbare Plexiglasplättchen (s. Abbildung 64, Pos. 6) gemäß folgender Fertigungszeichnungen eingesetzt (s. Abbildung 68 und Abbildung 68).

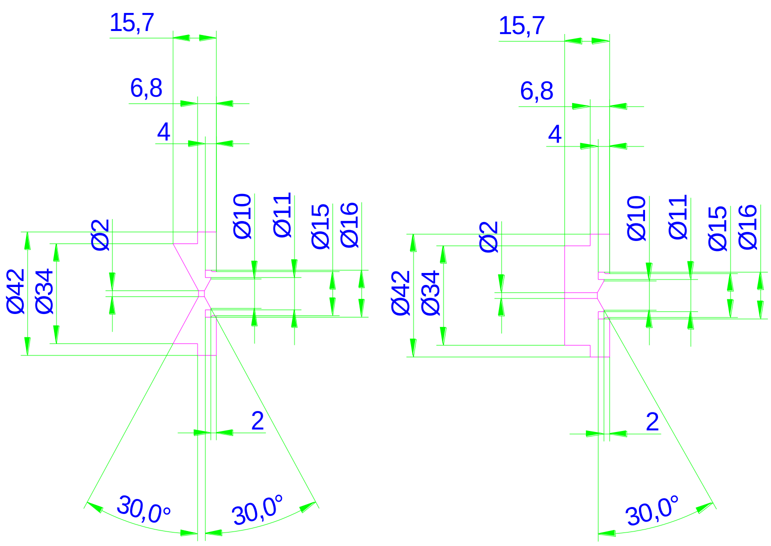


Abbildung 68 und 69: Düsenbauteil "konischer Auslauf" (links) und "Carnot-Stoß" (rechts)

In der Abströmung des Reaktors kann durch den zusätzlichen Verbau einer Düsenarmatur eine Effizienzsteigerung erfolgen. Durch Verschiebung der Bläschengrößenverteilung in Richtung gelöstes Ozon bietet sich die Möglichkeit, etwaige Ozonüberschüsse aus der Gasphase wiederum in Lösung zu bringen und somit die Gesamteffizienz zu steigern. Hierfür werden zwei versch. Düsenvarianten verwendet (s. Abbildung 68 und 69), die auf unterschiedlichen Ausströmungen basieren. Zum einen wird die Verfahrensvariante des Carnot´schen Stoßes, zum anderen ein konischer Ausfluss gewählt. Durch die jeweilige Vergrößerung der Armaturbohrung und Umrechnung der Vorgaben auf den resultierenden Druckverlust ergibt sich unten stehendes Diagramm.

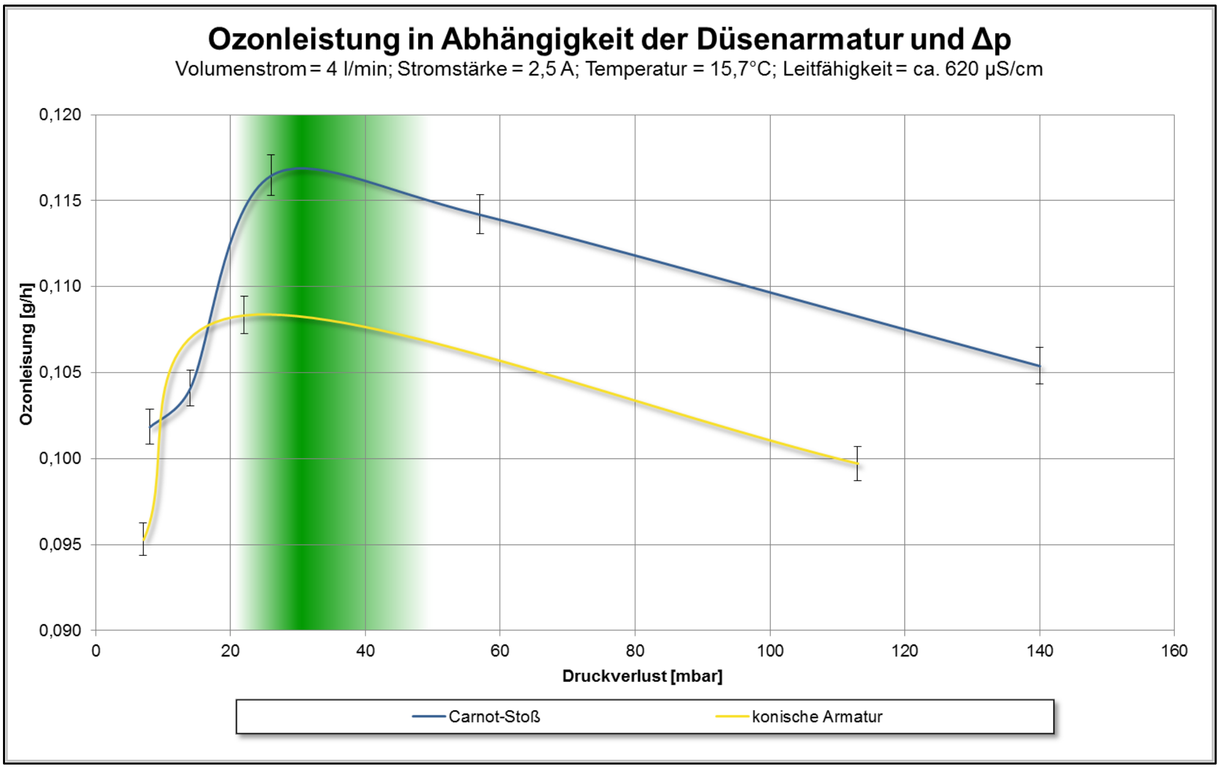


Abbildung 70: Ozonleistung in Abhängigkeit unterschiedlicher Düsenbauteile und der resultierenden Druckverluste

Bei Verwendung der konischen Armaturen werden Ozonleistungen im Bereich von bis zu 0,108 g/h erreicht, wohingegen beim Carnot-Stoß 0,117 g/h das Maximum darstellen. Beide Maxima sind eher im unteren Bereich des Druckverlusts angesiedelt und können auf 25 – 50 mbar beim Carnot-Stoß und auf 15 – 50 mbar bei der konischen Armatur festgelegt werden.

4.2.2 Konstruktion und Validierung 1. Reaktorstudie

Aus den Versuchen zur hydraulischen Optimierung auf Laborebene resultiert die im Folgenden abgebildete erste Reaktorstudie, die auch ihren Einsatz in der Demonstrationsanlage findet und als Grundlage für alle folgenden Praxisversuche dient (s. Abbildung 71).

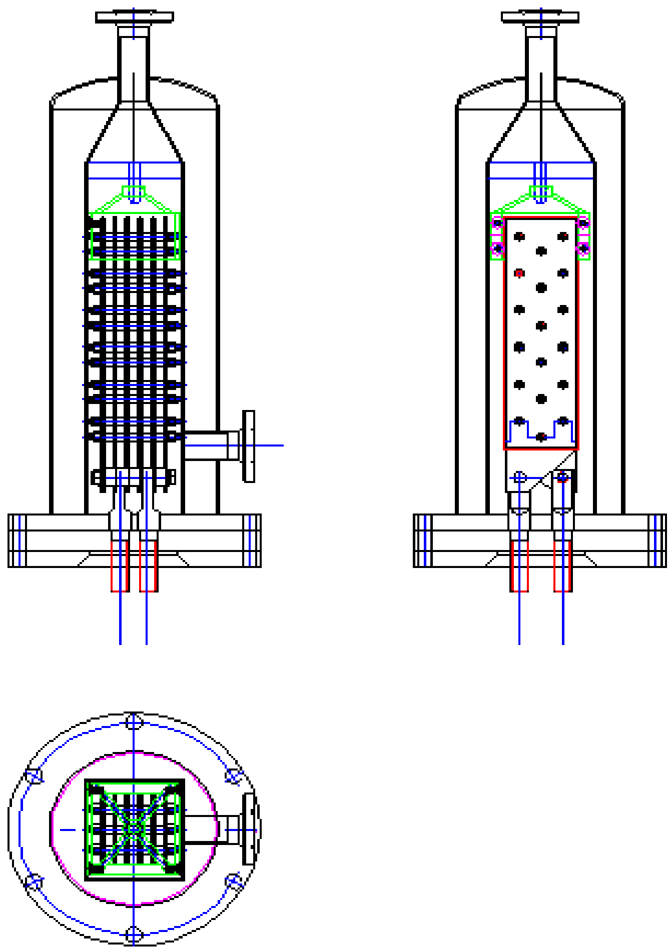


Abbildung 71: Erste Reaktorstudie

Statt einer recht weitläufigen Reaktorgrundfläche wird diese auf ein eng anliegendes Rechteck um den Elektrodenstack verengt (Berechnung s. Tabelle 22), sodass eine automatische Strömungskonzentration herbeigeführt wird; der Gedanke ist hierbei, die Strömung gleichmäßiger auf die Elektrodenzwischenräume und den Außenraum zu verteilen.

Tabelle 22: Berechnung der freien Durchgangsfläche bei den Stackgrößen 4 und 6 g/h

Stackgröße:	4 g	6 g
Fläche(n) [mm^2]	6048	8256
Gesamtfläche Rohr	648	786
(+)		
mittlere Quadranten	3 x 256	5 x 256
(+)		
untere/obere Polylinie	2 x 440,68	2 x 630,21
(+)		
seitliche Polylinien	2 x 219,72	3 x 219,72
Gesamt	*2736,8*	*3765,86*

Die Anströmung der Elektroden wird gemäß den Ergebnissen aus den Laborversuchen senkrecht zur Elektrode ausgeführt. Eine konzentrische Halterung (oberer Bereich des Stacks) sorgt für die nötige Stabilität des Stacks gegenüber Druckschlägen oder anderen mechanischen Einflüssen bzw. Schwingungen. Mittels der Konstruktion lassen sich Stackgrößen von 0,25 bis 8 g/h verbauen, zudem ist eine Volumenstromspannbreite von 0,06

bis 27 m³/h hydraulisch möglich. Eine Strömungsgeschwindigkeit von im Mittel 2 m/s dient als Schutz vor zu hohen Scherkräften als absolute Obergrenze für diesen Parameter.

Der Außen- bzw. Druckausgleichsraum wird mit einem inkompressiblen Fluid gefüllt; Ziel ist die Unterdrückung des Wachstums und Metabolismus´ von aeroben Keimen, durch deren Gasbildung die Rechteckhülle Schaden nehmen könnte. Auf die Druckraumfüllung wird im weiteren Verlauf der Ergebnisse genauer eingegangen.

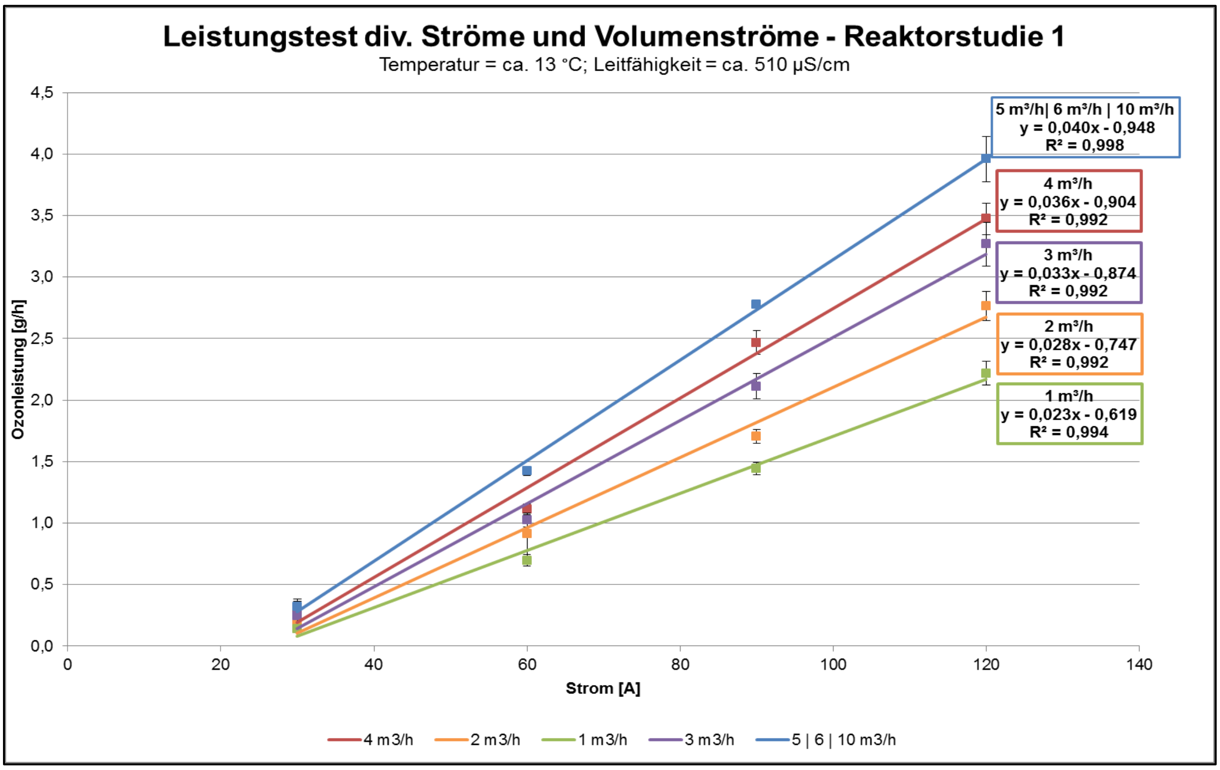


Abbildung 72: Leistungstest 1. Reaktorstudie

Der Bau des Reaktors aus obiger Abbildung macht es möglich, erste Erfahrungen mit der aus der Laborebene heraus konstruierten Lösung zu sammeln. Folgende Abbildung 72 zeigt einen Leistungstest an einem 6g/h-Elektrodenstack. Als variable Parameter dienen der Volumenstrom (1, 2, 3, 4, 5, 6 und 10 m³/h) und der Elektrolysestrom (30, 60, 90 und 120 A). Der Versuch wird im Durchlauf mit Schrobenhausener Leitungswasser durchgeführt.

Bis zu einem Volumenstrom von 5 m³/h lässt sich jeweils eine deutliche Ozonleistungssteigerung erkennen. Im Vergleich der Extremfälle handelt es sich um eine annähernd 100%ige Steigerung. Ab besagten 5 m³/h sind die Leistungstests absolut deckungsgleich, die Trendlinien und Regressionen sind identisch. Somit lässt sich ab diesem Zeitpunkt keine Erhöhung der Effizienz feststellen. Letztendlich können nur 66 % der Nominalleistung des Stacks erreicht werden.

Wiederum können durch die Ermittlung der durchströmten Fläche die Reynoldszahlen für die einzelnen Volumenströme ermittelt werden und so ein dimensionsloser Zusammenhang aufgezeigt werden. (s. Abbildung 73)

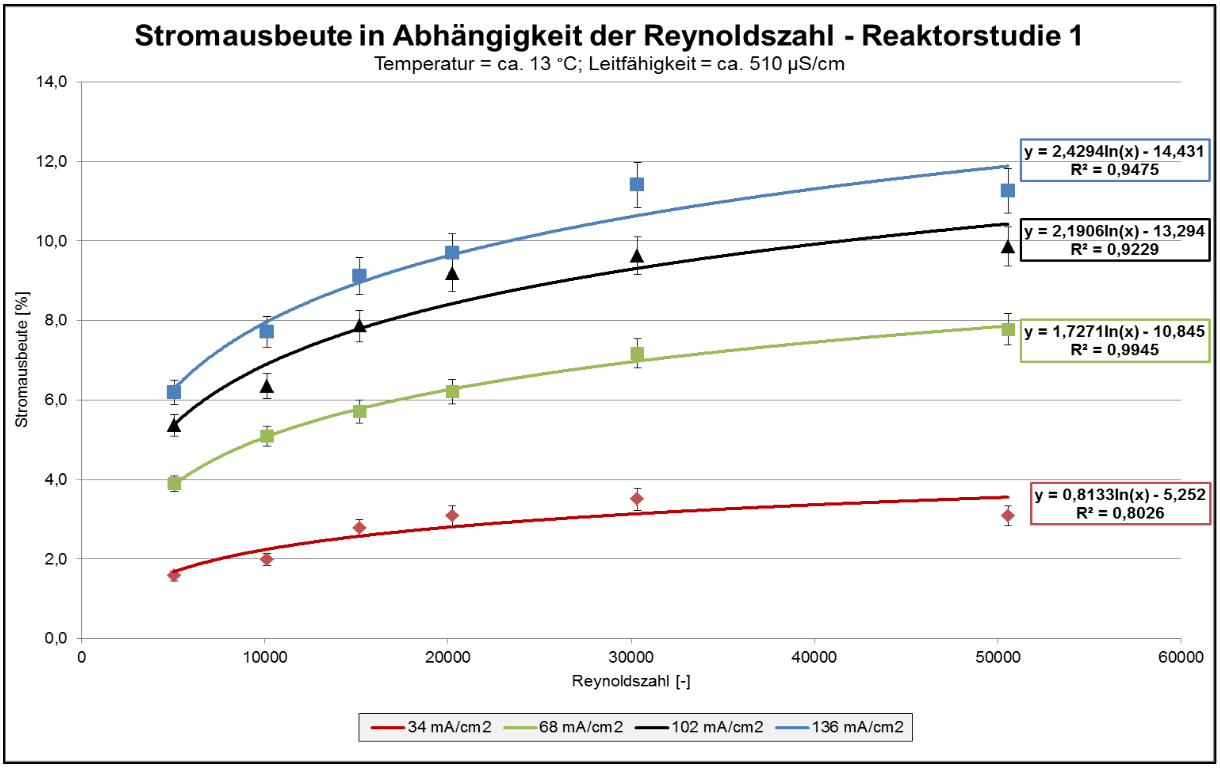


Abbildung 73: Stromausbeute in Abhängigkeit der Reynoldszahl - 1. Reaktorstudie

Trotz der im Mittel eher ungünstigen Regressionskoeffizienten lässt sich eine tendenzielle logarithmische Abhängigkeit feststellen. Die Stromausbeute kann jedoch bei einer Überschreitung einer Reynoldszahl von 3 x 10^4 nicht mehr bedeutend gesteigert werden, die Kurve flacht stark ab und geht in eine Plateauphase über.

4.2.3 Optisch zugänglicher Reaktor im Praxismaßstab

Konstruktion und Bau

Nach einer intensiven Konstruktionsphase ergibt sich die in Abbildung 76 einsehbare Reaktorvariante, die durch ein Baukastensystem verschiedene Elektroden(breiten) aufnehmen kann, von 4 Seiten anströmbar ist und ansonsten dem Innenraum der 1. Reaktorstudie nachempfunden ist. Ein Druckraum war aufgrund der minderen Druckbeaufschlagung nicht notwendig. Ebenso entfällt die konzentrische Einfädelung, da die Stabilität allein durch die Seitenwände realisiert wird.

Im Vergleich zur 1. Reaktorstudie hat sich zusätzlich eine gravierende hydraulische Änderung in Form einer „Strömungskonzentration" ergeben. Das bereits relativ eng anliegende Rechteck wird nochmals verengt, sodass die Elektrode direkt mit den PVDF-Muttern an der Außenwandung anliegt. Damit wird der Stabilitätsaspekt gewahrt und ein annähernd gleichmäßiger Abstand Platte – Platte und Platte – Außenwandung eingestellt. Die folgenden Tabellen dienen zur Ermittlung der freien Durchgangsfläche bei gängigen Stackgrößen.

Tabelle 23 und 24: Berechnung der freien Durchgangsfläche bei den momentan gängigsten Stackgrößen bei Einbau in den PVC-Reaktor

4 g/h Nominalleistung	
Länge Reaktor	96 mm
Breite Reaktor	76 mm
Fläche Reaktor	7296 mm²
Anzahl PVDF-Verschraubungen	3
Fläche PVDF-Schrauben	558 mm²
Anzahl Plattenelektroden	4
Fläche Elektroden	929 mm²
Anzahl Abstandshülsen	9
Fläche Abstandshülsen	956 mm²
Fläche Inliner	2722 mm²
Seitliches Spiel	456 mm²
Freie Durch-gangsfläche	2131 mm²

6 g/h Nominalleistung	
Länge Reaktor	96 mm
Breite Reaktor	96 mm
Fläche Reaktor	9216 mm²
Anzahl PVDF-Verschraubungen	3
Fläche PVDF-Schrauben	558 mm²
Anzahl Plattenelektroden	6
Fläche Elektroden	1394 mm²
Anzahl Abstandshülsen	15
Fläche Abstandshülsen	1593 mm²
Fläche Inliner	3067 mm²
Seitliches Spiel	191 mm²
Freie Durch-gangsfläche	2604 mm²

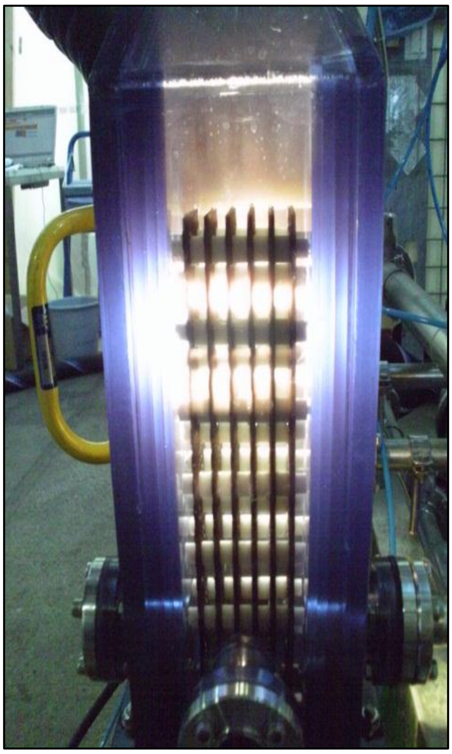


Abbildung 74 und 75: PVC-Reaktor seitlich (links) und in Betrieb von oben (rechts)

In den Abbildungen oben ist der PVC-Reaktor dargestellt; in Abbildung 74 sieht man die seitlich angeströmten Elektroden, deren Plattenabstände noch nicht variiert wurden. Im Lichtschein sind ebenfalls seitliche Halteplatten (auch „Inliner“ genannt) sichtbar, die im

erwähnten Baukastensystem für die Aufnahme der üblichen und kalkulierten Elektrodenbreiten sorgen. In Abbildung 75 sind Ozonbläschen zu erkennen, die in der Abströmung der laufenden Elektrode in Richtung Carnot-Düse fließen. Dieser Aufbau ermöglicht z. B. auch Farbinjektionen, die im Verlauf der Validierungen zumindest Anhaltspunkte bezüglich der Strömungsverteilung auf die einzelnen Zwischenräume und des Abtransports der Gasblasen geben können.

Folgende Parameter sollen unter Zuhilfenahme des PVC-Reaktors überprüft werden:

- Der Plattenelektrodenabstand
- Der Anströmwinkel zur Elektrode
- Die Höhe der Anströmung
- Zusätzliche Variationen zur Strömungslenkung

Die zusätzlichen Variationen zur Strömungslenkung beschränken sich auf die doppelte Anströmung aus gegenüberliegenden oder senkrecht stehenden Zuläufen (s. Abbildung 76), da erste Versuche bereits gezeigt haben, dass der Wasserfluss im Reaktor bereits relativ homogen ist und voraussichtlich durch Einbauten eher gestört würde.

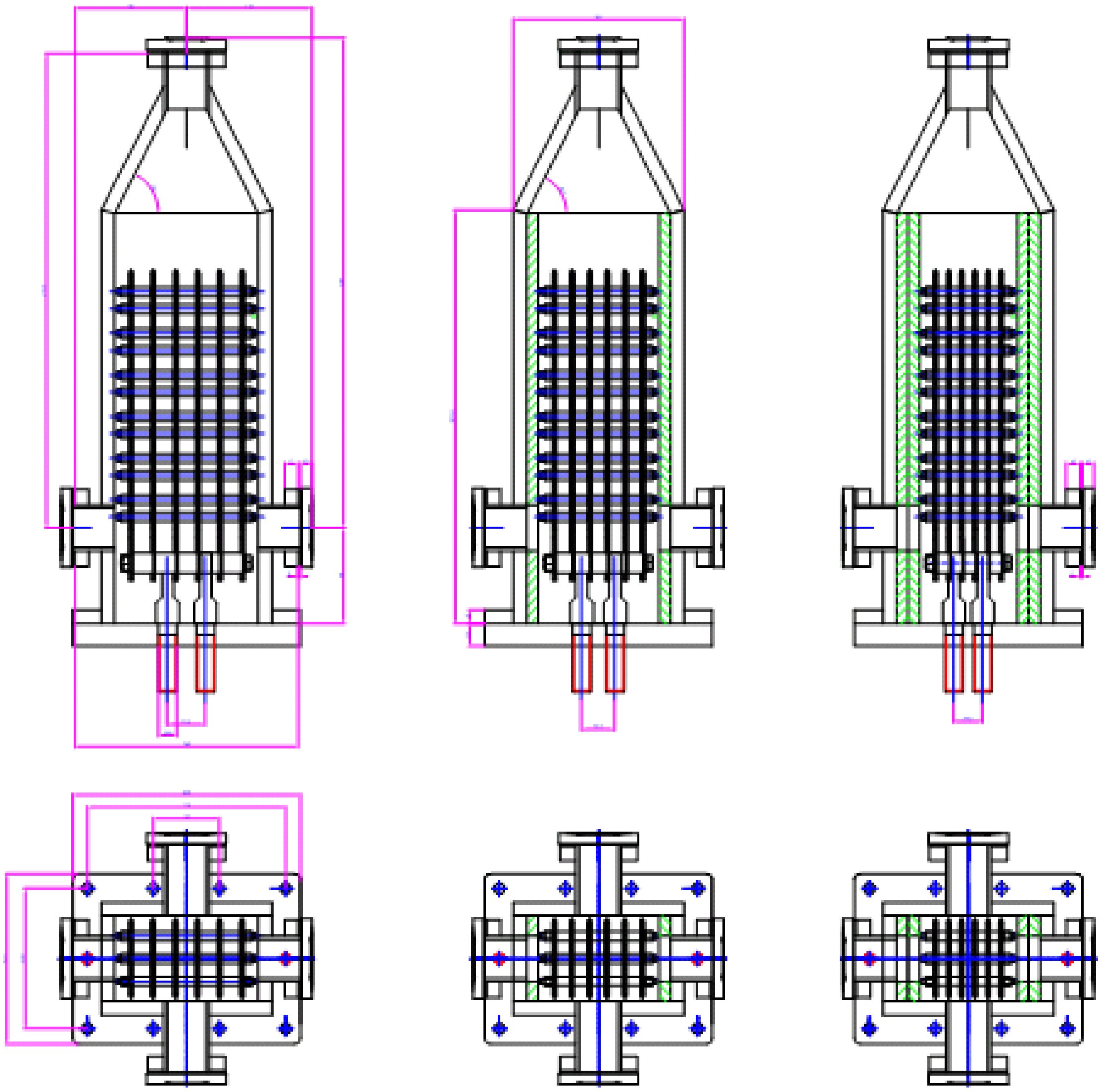


Abbildung 76: PVC-Reaktor für einfachen (oben rechts), 1,5fachen (oben Mitte) und doppelten (oben links) Plattenelektrodenabstand und 4 Anströmungsrichtungen (s. unten)

Erster Vergleich zwischen 1. Reaktorstudie und PVC-Reaktor

Einen ersten Anhaltspunkt auf die Effektivität der neuerlichen Strömungskonzentration gibt der Vergleich zwischen der Ozonleistung in der 1. Reaktorstudie und im PVC-Reaktor, dessen Abstand Platte – Außenwand bekanntlich angepasst wurde. Der Versuch wird – wie viele weitere Untersuchungen – mit einem Volumenstrom von 5 m³/h durchgeführt, da ab diesem Wert bei vorherigen Versuchen keine Leistungssteigerung mehr möglich war. Schrobenhausener Leitungswasser dient bei diesem Durchlaufversuch als Matrix.

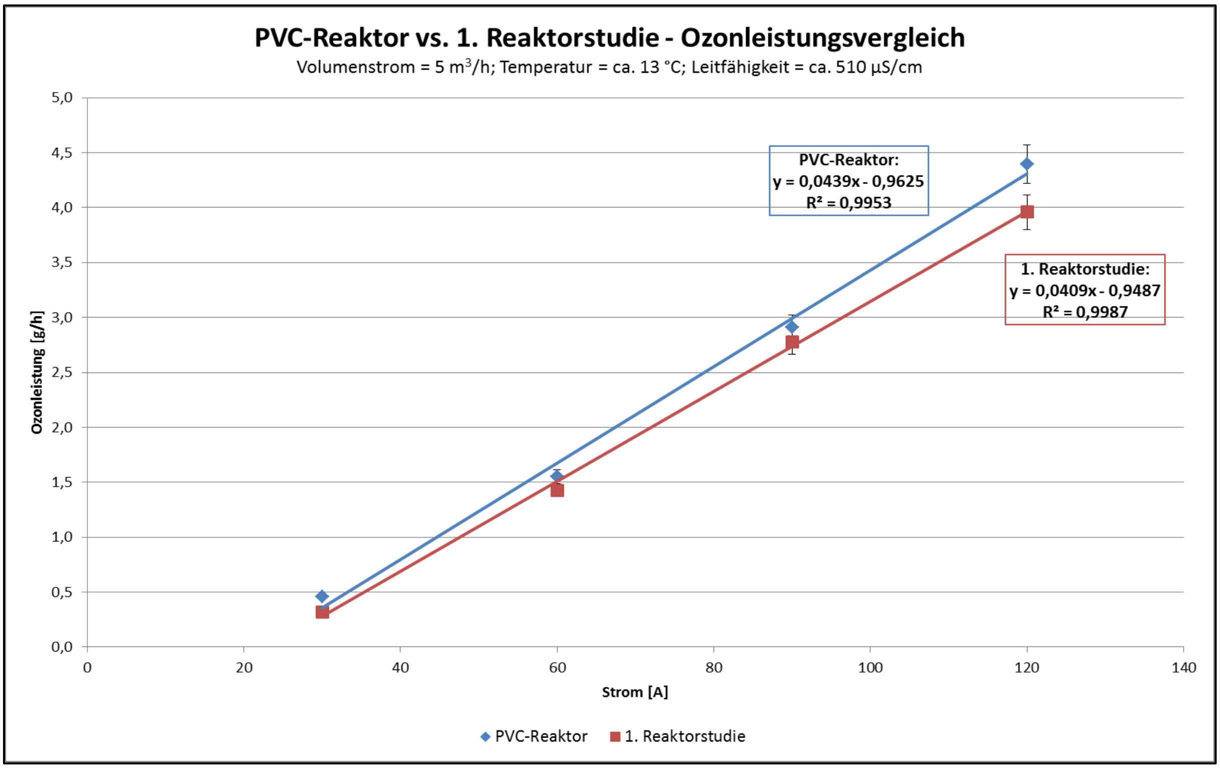


Abbildung 77: Vergleich zwischen 1. Reaktorstudie und PVC-Reaktor

Der Leistungstest des PVC-Reaktors ergibt eine stets höhere Ozonleistung als der der 1. Reaktorstudie (s. Abbildung 77). Signifikant ist das „Auseinanderdriften" der Funktionen bis zur Maximalleistung der Elektrode.

Versuche zur hydraulischen Optimierung im Praxismaßstab

Auf Basis der bisher gewonnenen Erkenntnisse und der Möglichkeit der Verwendung eines Baukastensystems zur Validierung werden im Folgenden die bereits oben erwähnten Parameter zum Teil wiederholt variiert, um durch die praxisnahe Untersuchung ein Maximum an Ozongenerierungsleistung zu erreichen.

Alle Versuche werden mit der Demonstrationsanlage und Schrobenhausener Stadtwasser an einem 6g/h-Elektrodenstack im oben dargestellten PVC-Reaktor mit ca. 150 h Laufzeit durchgeführt.

Anströmhöhe

Bei der ersten Reaktorstudie wurde zugunsten des maximalen Drehmoments, der auf den Elektrodenstack wirken kann, die Länge der Stromfahnen minimiert. Dieser Einfluss war bisher nicht in die Überlegungen mit-eingegangen, da eine Überprüfung des Parameters auf

Laborebene (konstruktiv) relativ schwierig umzusetzen ist. Für die Untersuchungen werden die Stromfahnen wiederum um 31 mm verlängert und die Ozonleistung mit dem Aufbau mit Stromfahnen in Minimallänge verglichen. Diese 31 mm resultieren aus der Verschiebung der Stromfahnen von der ursprünglichen Position der Stromfahnen mit 39 mm Überstand (s. Abbildung 78) auf einen minimalen Überstand von 8 mm, der zur Fixierung der Kabelschuhe notwendig ist. Der Anströmwinkel ist in dieser Untersuchung auf 90° („frontal“) fixiert.

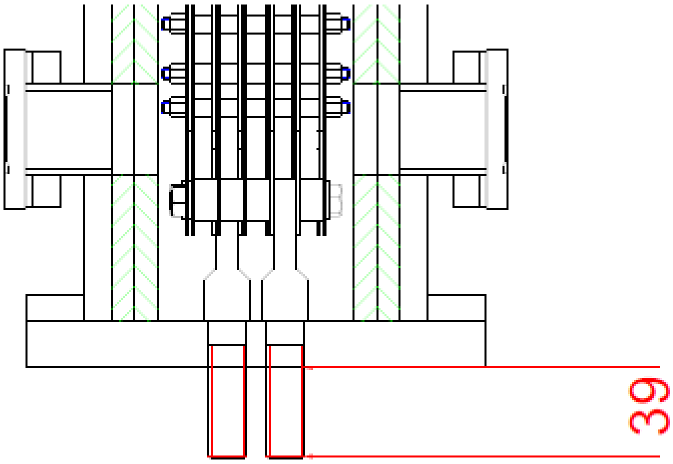


Abbildung 78: Stromfahnenüberstand

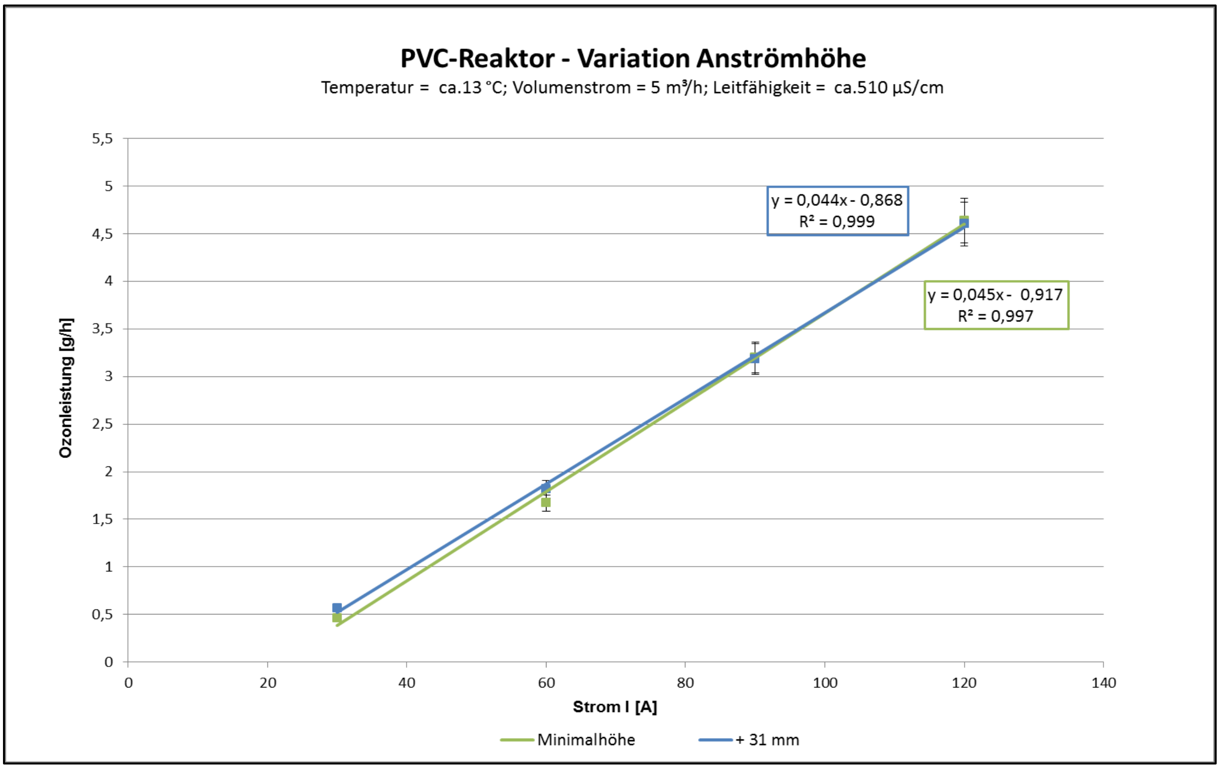


Abbildung 79: Ozonleistung in Abhängigkeit von der Anströmhöhe

Die Ozonleistungen bei verschiedenen Anströmhöhen bzw. bei der Variation der Anströmhöhe um 9 mm sind über den gesamten Leistungstest annähernd identisch und liegen bei etwa 4,5 g/h beim Maximalstrom von 120 A. (s. Abbildung 79)

Anströmwinkel und Elektrodenabstand

Als weiterer Parameter wird mithilfe des PVC-Reaktors nochmals der optimale Anströmwinkel in Bezug auf die Elektrodenoberfläche überprüft. Als Varianten stehen im Praxismaßstab konstruktionsbedingt jedoch nur 0 („parallel“) und 90° („frontal“) zur Verfügung, welche sich in den Vorversuchen als annähernd gleichwertig herausgestellt hatten. Zusätzlich zu dieser Variation wird der Abstand der Einzelelektroden auf den maximal doppelten Abstand vergrößert. (s. Abbildung 80)

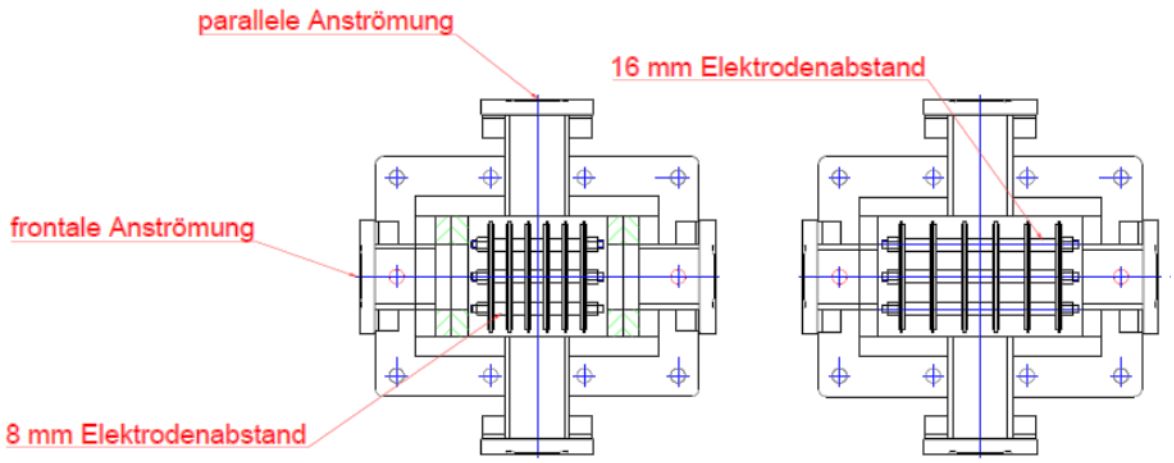


Abbildung 80: Variation Elektrodenabstand und verschiedene Anströmungen

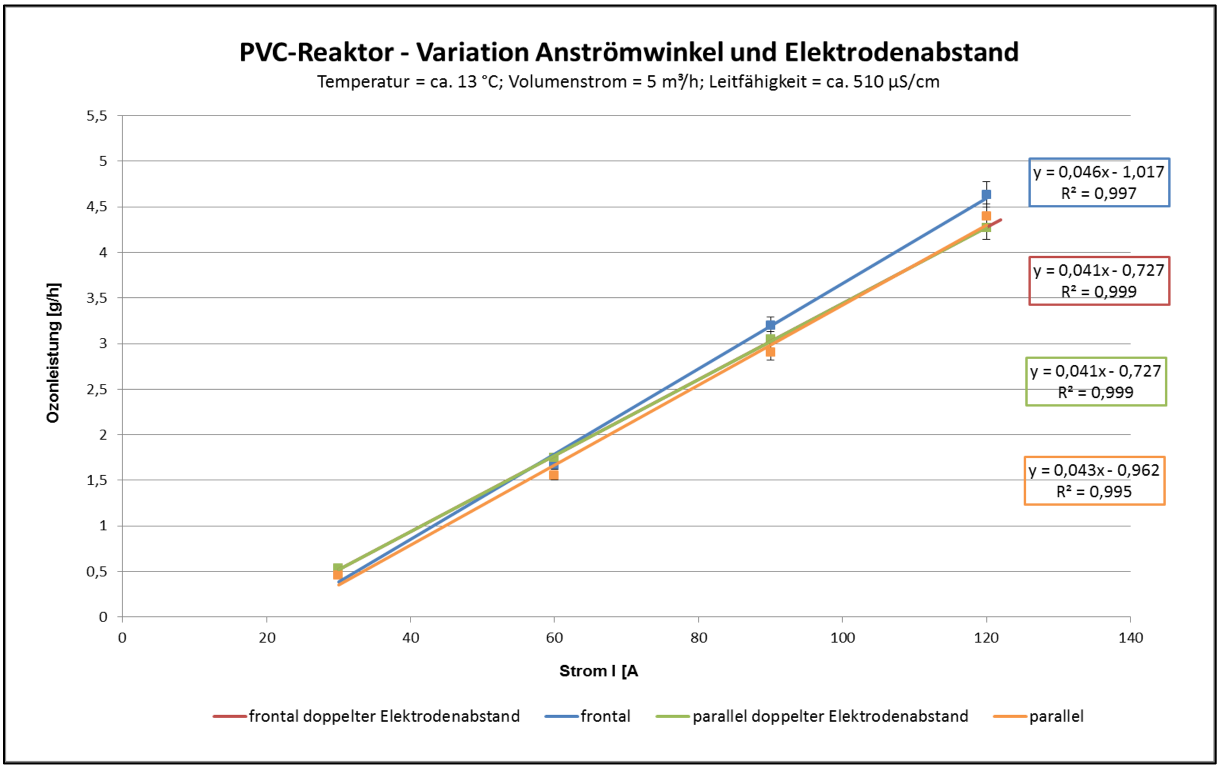


Abbildung 81: Ozonleistung in Abhängigkeit von Anströmwinkel und Elektrodenabstand

Aus Abbildung 81 geht deutlich hervor, dass der gewöhnliche Elektrodenabstand mit frontaler Anströmung eine ca. 10 % höhere Ozonleistung ergibt, als die anderen Kombinationen, aus denen sehr ähnliche Leistungen resultieren.

Definierte Strömungslenkung

Im nächsten Schritt wird die Auswirkung einer gezielten Strömungslenkung in verschiedenen Experimenten ermittelt. Eine Extraktion verschiedener Zustände und deren Vergleich lässt die Komprimierung der Daten auf die wichtigsten Diagramme zu. Als Variationsparameter die einfache, die doppelte (im 90°-Winkel, doppelt parallel oder doppelt frontal) und die vierfache Anströmung zur Verfügung.

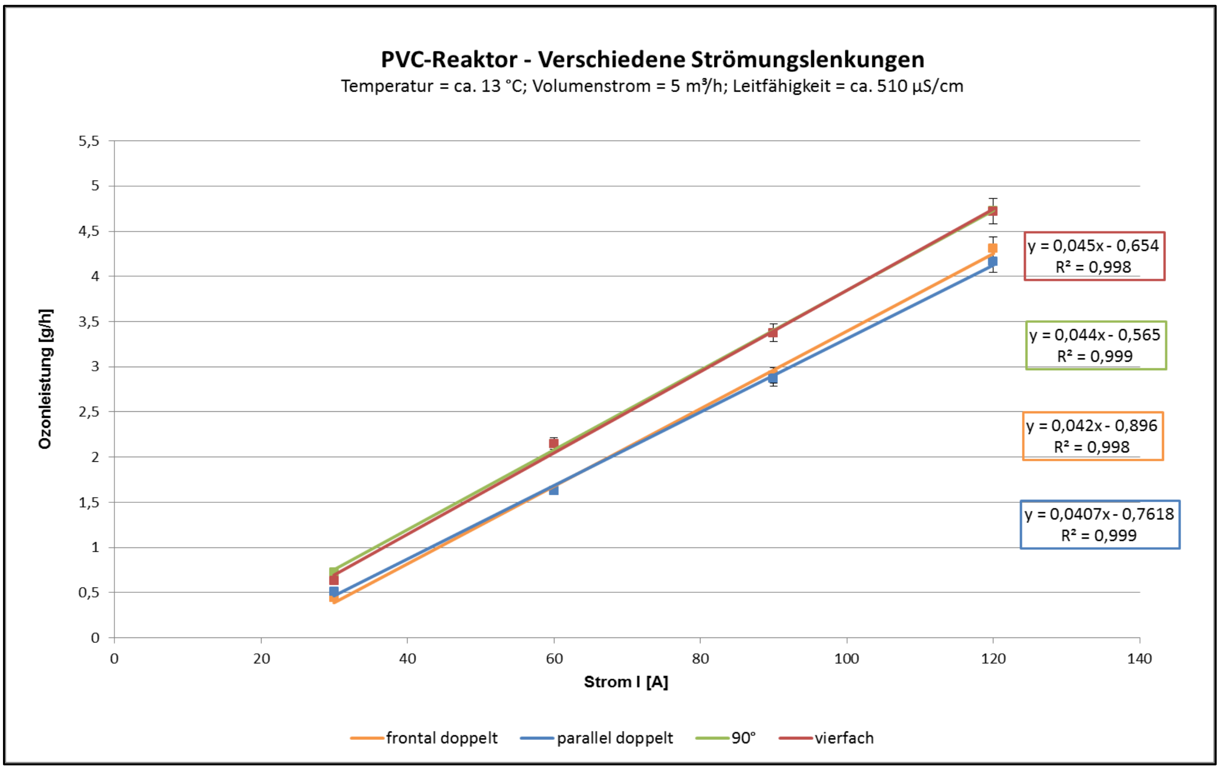


Abbildung 82: Verschiedene Strömungslenkungen

In obiger Abbildung 82 ist eindeutig ersichtlich, dass die 90°-Anströmung gemeinsam mit der vierfachen Anströmung deutliche Vorteile gegenüber der doppelten Anströmung frontal oder parallel hat. Es handelt sich um eine um über 10 % höhere Ozonleistung, über den gesamten Strombereich hinweg.

Verifizierung des Validierungsergebnisses

Die folgenden Versuche werden alle mit Standard-Elektrodenabstand und 90°-Anströmung durchgeführt. Durch einen Leistungstest an dieser Optimalkonfiguration des PVC-Reaktors (s. Abbildung 83) soll nochmals die maximale Ozonleistung eruiert werden.

Deutlich erkennbar ist die bereits sehr gute Performance des Reaktors, der durch die hydraulischen Verbesserungen eine im Vergleich zur ersten Reaktorstudie ca. 20 % höhere Ozonleistung aufweist. So liegt das Maximum bei 4,8 g Ozon pro Stunde, was in Anbetracht des Elektrodenalters bzw. der Einsatzzeit von ca. 250 Stunden einer beachtlichen Ausbeute entspricht.

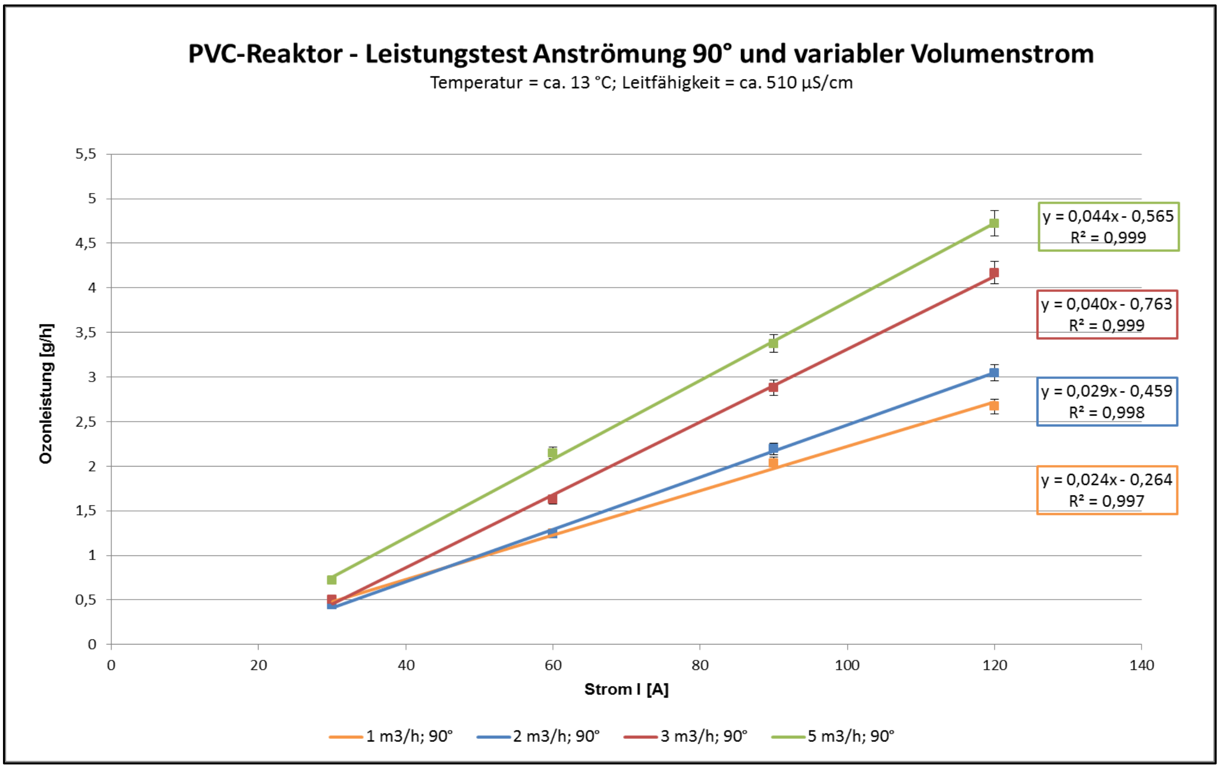


Abbildung 83: Leistungstest PVC-Reaktor, Anströmung 90° und variabler Volumenstrom

Überträgt man diese Ergebnisse durch Umrechung auf die Reynoldszahl auf die Turbulenz der Strömung, ergibt sich entgegen der bisherigen Verhältnisse eine relativ gute lineare Abhängigkeit der Ozonleistung. (s. Abbildung 84)

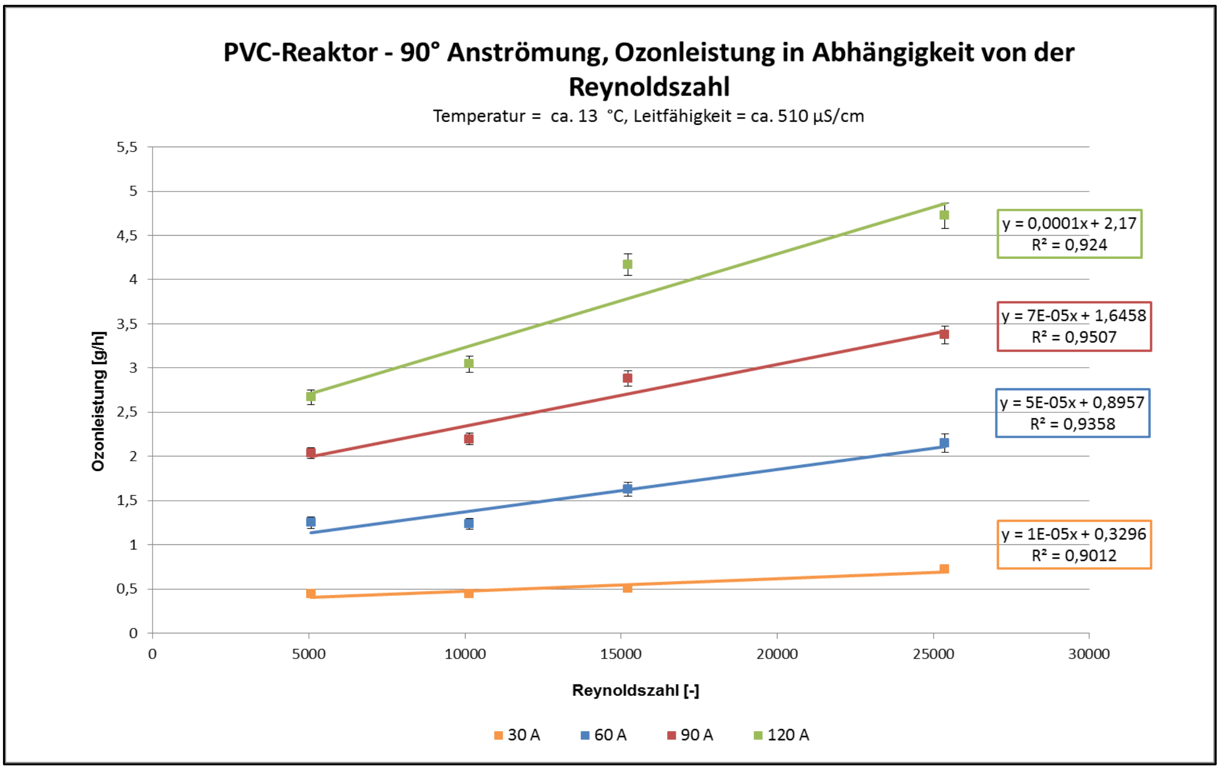


Abbildung 84: Abhängigkeit der Ozonleistung von Reynoldszahl bei 90°-Anströmung

In Anlehnung an die Untersuchungen auf Laborebene kann jedoch ebenfalls die Auftragungsart geändert werden, sodass zum einen die Stromdichten in Erscheinung treten,

zum anderen aber auch sichtbar wird, in welchem Bereich der Reynoldszahl eine gravierende Veränderung der Ozonleistung vorliegt.

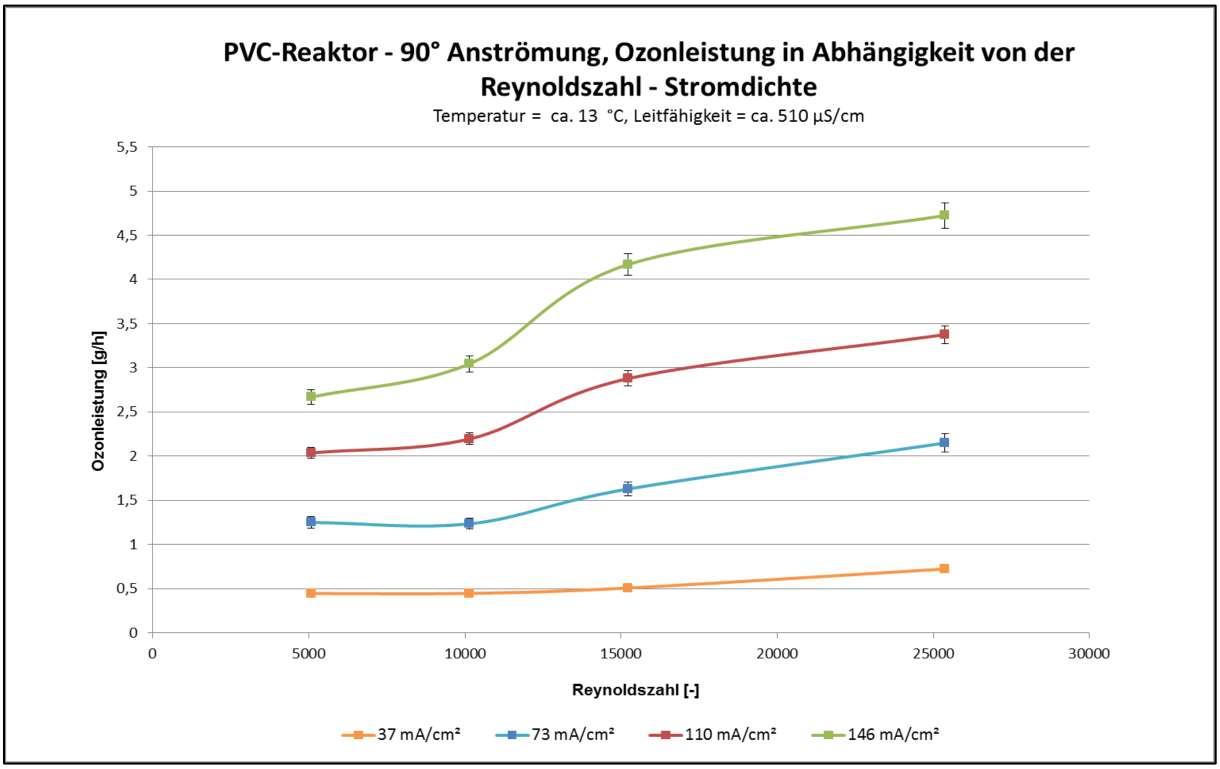


Abbildung 85: Abhängigkeit der Ozonleistung von Reynoldszahl bei 90°-Anströmung – Stromdichte

Wie bereits auch bei den Laborversuchen festzustellen war, gibt es gerade bei den höheren Stromdichten von 110 und 147 mA/cm² ab einer bestimmten Turbulenz drastische Sprünge der Ozonleistung nach oben. Bei der mittleren (73 mA/cm²) und niedrigen (37 mA/cm²) Stromdichte ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt bzw. nicht vorhanden. Besagter „Knick“ liegt relativ eindeutig bei einer Reynoldszahl von ca. 1,3 x 10^4.

Final werden nochmals zwei Datenpunkte der ersten Reaktorstudie und der Optimalvariante des PVC-Reaktors verglichen, um den Performance-Unterschied zu visualisieren. Bei den Volumenströmen 1 und 5 m³/h ergibt sich eine Parallelverschiebung der Leistungstestfunktionen nach oben, die Steigerung um ca. 20 % wird vollends bestätigt. (s. Abbildung 86)

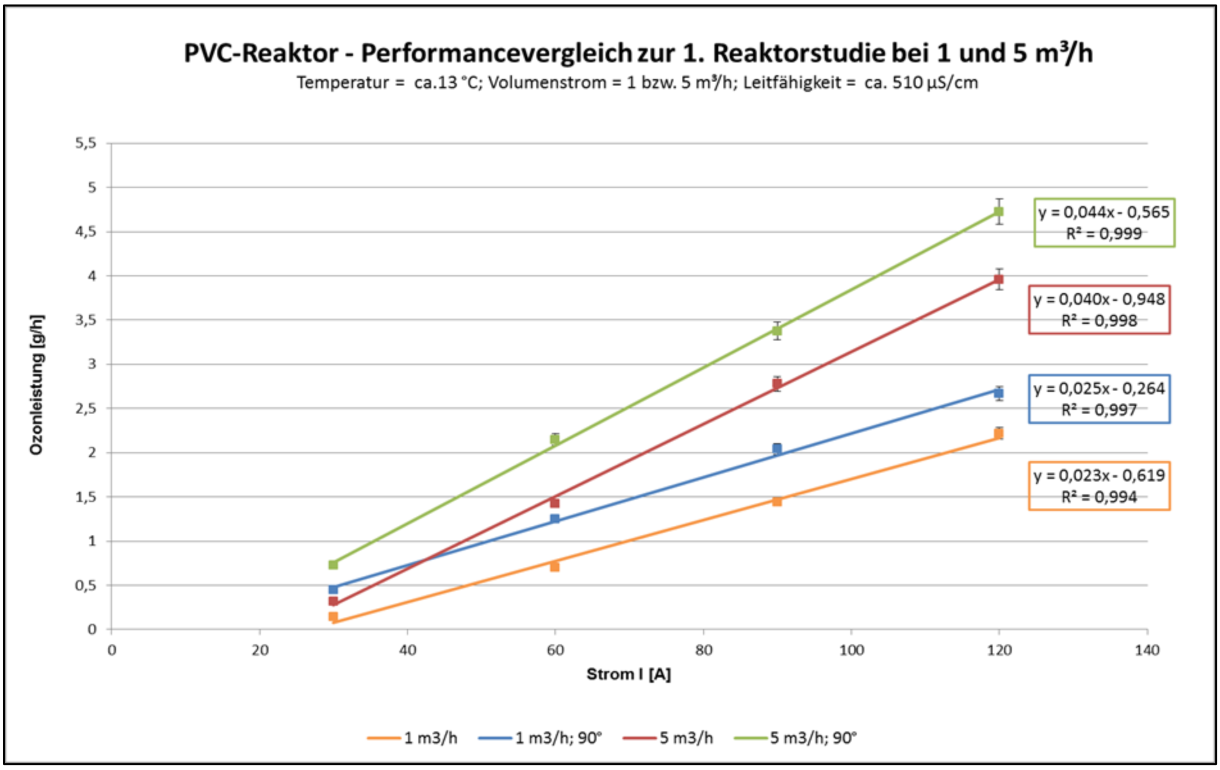


Abbildung 86: Vergleich 90°-Anströmung und 1. Reaktorstudie bei 1 und 5 m³/h

Farbinjektionen und Strömungsvergleichmäßigung

Zum Schutz der Elektrode vor örtlichen Überhitzungen und zur Gewährleistung des optimalen Abtransports des gerade gebildeten Ozons von der Elektrodenoberfläche wird im Folgenden versucht, mittels Farbinjektionen zumindest tendenzielle Aussagen über die Geschwindigkeitsverteilung im Reaktor treffen zu können. Diese Untersuchung ist zwar sehr subjektiver Natur, kann jedoch bei der Dimensionierung der Zu- und Abläufe der neuen Reaktorgeneration zielführend sein. Für den Test wird Indigocarmin direkt in die Kernströmung kurz vor dem Reaktor injiziert und optisch entschieden, in welchen Regionen die Strömung schneller bzw. langsamer fließt. Grundsätzlich sollte eine homogene Strömung den Optimalzustand darstellen. In Abbildung 87 sind die Zonen minderer Strömungsgeschwindigkeit gelb, die höherer rot und die mittlerer orange dargestellt.

Augenscheinlich sind die äußeren Zonen aufgrund der relativ engen Wasserzuläufe benachteiligt, während gerade in den Zentralbereichen der Elektrode vergleichsweise hohe Strömungsgeschwindigkeiten vorherrschen. Am deutlichsten wird das Wasser im äußersten Zwischenraum des Stacks verlangsamt. Diese Beobachtung bestätigt sich bei Volumenströmen von 1 bis 10 m³/h und allen möglichen Variationen des Elektrodenabstandes, der Anströmung und der Strömungslenkung, weshalb dem Phänomen in der nachfolgenden Konstruktion Rechnung getragen wird.

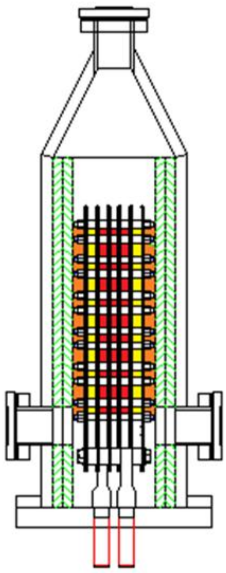


Abbildung 87: Darstellung der unterschiedlichen Strömungszonen im optimierten PVC-Reaktor

Konstruktion der finalen Reaktorstudie

Aus den oben eruierten Zusammenhängen resultiert eine finale Reaktorkonfiguration, die in Abbildung 88 zusammengefasst sind. Alle im Vergleich zur ersten Reaktorstudie eingeführten Neuerungen sind ausführlich in der Diskussion erläutert.

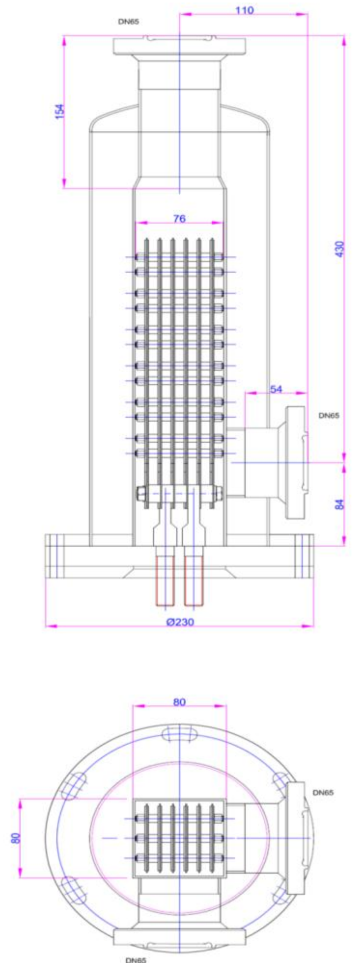


Abbildung 88: Finale Reaktorkonfiguration

4.2.4 Eruierung einer applikationsorientierten Druckraumfüllung

Für die bereits unter 4.2.2 beschriebene Druckraumfüllung zur Vermeidung mechanischer Beschädigung und mikrobiologischen Wachstums soll die bestmögliche Auswahl getroffen werden. Die in der ersten Reaktorstudie verwendete Natriumdisulfit-Wasser-Lösung wird mit alternativen Füllungen unter Zuhilfenahme einer Entscheidungsmatrix verglichen. Das Ergebnis der Bewertung entscheidet über die zukünftige Wahl der Reaktorfüllung. Schweflige Säure ist eine der ältesten Konservierungsstoffe, die trotz toxikologischer Vorbehalte auch heute noch unentbehrlich ist. Schwefeldioxid, einige Sulfite, Bisulfite und Pyrosulfite sind in zahlreichen Ländern sogar zur Lebensmittelkonservierung erlaubt. In 1–2 %iger Lösung dient schweflige Säure im Übrigen als Desinfektionsmittel für Geräte, Fässer, Flaschen, Korken usw., vor allem im Weinbau. (Wallhäußer, 1995)

Beurteilung Druckraumfüllung Natriumbisulfit

Im Zusammenhang mit der ersten Reaktorstudie wurde ein Druckraum zur Stabilisierung des eigentlich rechteckigen Reaktorinnenraumes und zur Verbesserung der Optik etabliert. Dieser Druckraum wurde testweise mit 0,25%iger, wässriger Natriumhydrogensulftilösung zur Unterdrückung des Wachstums und Metabolismus´ von aeroben Keimen befüllt, durch deren Gasbildung die Rechteckhülle Schaden nehmen könnte. Nach ca. 6 Monaten Lauf- bzw. Standzeit musste sicherheitshalber überprüft werden, ob die Füllung sowohl

- verfahrenstechnisch (Druckstabilität etc.),
- mikrobiologisch, als auch
- „optisch“

der Vorstellung entspricht. Hierzu wird mittels Endoskopie der Druckinnenraum nach Entleerung überprüft (s. Abbildungen unten). Bei der Endoskopie konnte keine Deformation des Innenraumes festgestellt werden (s. Abbildung 89), ebenso waren sämtliche Oberflächen frei von mikrobiellem Bewuchs (s. Abbildung 89 und Abbildung 90). Die einzige Auffälligkeit stellen gelbliche Verfärbungen im Bereich der Klöpperbodenschweißnähte dar, die vermutlich von Ablagerungen des Natriumbisulftits oder seiner Reaktionsprodukte stammen (s. Abbildung 91). Für die Stabilität des Reaktors stellt dies aber kein Problem dar.







Abbildung 89, 90 und 91: Endoskopiebilder Druckraum 1. Reaktorstudie

Zur hygienischen Beurteilung von Flächen eignet sich die Überprüfung der visuellen Sauberkeit nur bedingt. Zur genaueren Beurteilung sind mikrobielle Kulturverfahren oder Schnellverfahren erforderlich. (Deutsches Institut für Normung e. V. -DIN-, 2009) Deshalb wird der Reaktordruckraum mit Hilfe eines ATP-Tests auf seine mikrobiologische Kontamination hin überprüft. Mittels Doppelbestimmung und Anwendung der Student-t-Verteilung konnte ein Mittelwert von 32,5 ± 4,3 rlu eruiert werden, was einem Wert weit unter dem von Trinkwasser (ca. 200 rlu) entspricht. Im Zusammenhang mit der optisch belagfreien Oberfläche ist das mikrobiologische Ergebnis nach 6 Monaten Standzeit somit einwandfrei.

Ein weiterer Faktor ist die potentielle Trübung der Flüssigkeit, die durch Schwebstoffe oder bereits abgestorbene Organik ausgelöst werden kann. Hierzu wird die Flüssigkeit visuell kontrolliert (s. Abbildung 92 und Abbildung 93). Die Untersuchung führt aufgrund keinerlei sichtbarer Trübung ebenfalls zu keinerlei Beanstandung.





Abbildung 92 und 93: Visueller Trübungsabgleich Druckraumfüllung

Alternative Füllmaterialien

Als Alternativen für die Befüllung des Druckausgleichsraumes wird parallel zu obiger Untersuchung des Natriumbisulfits eine theoretische Bewertungsmatrix aufgebaut, in die diverse gängige und leicht verfügbare Füllmaterialien aufgenommen werden. Diese potentiellen Alternativen sind:

- Mineralöle
- Pflanzenöle
- Thermoplaste
- Duroplaste
- Beton / Gips
- Glycerin
- Ethanol
- Paraffin

Insgesamt stehen für die Berechnung der Matrix zehn betriebs- und herstellungsrelevante Bewertungskriterien zur Verfügung. Die gewählten Kriterien fließen dabei mit einem festgelegten Bewertungsfaktor in die Berechnung mit ein. Es werden auch Parameter festgelegt, die bei Nichteinhaltung der Vorgaben zum Ausschluss des betreffenden Werkstoffes führen. Weitere Erläuterungen zu der Bewertungsmatrix sind in der Diskussion aufgeführt.

4.3 Konstruktion und Bau der Demonstrationsanlage für die Oberflächendesinfektion mittels elektrolytisch generiertem Ozon

4.3.1 Entwicklung einer Scale-Up-Systematik

Neben den durch die GMP-Richtlinien festgelegten Parametern Strömungsgeschwindigkeit, Druckverlust, Hygienic Design-Regeln und diversen baulichen Einschränkungen (z. B. Oberflächenrauigkeit) ist die Auslegung des Oberflächen-Desinfektions-Demonstrators an weitere Kriterien gekoppelt. Diese beziehen sich auf den in der Demonstrationsphase vorhandenen Tank und die allgemeine Dimensionierung der Desinfektionsanlage.

Als bauliche Auslegungsgrundlage steht ein flachkonischer Gärtank, der 220 hl fasst und über ein Rohrbündel an die gewöhnliche CIP-Reinigung angeschlossen ist, zur Konzeption des Oberflächendemonstrators zur Verfügung. Als Alternative kann ein zylindrokonischer Gärtank verwendet werden, dessen Charakteristik aber der des obigen Gärtanks stark ähnelt (s. später).

Die Anlagenkonzeption soll über das Up-scale der Laboranlage unter Zuhilfenahme bereits gewonnener Erfahrungen aus dem Bau der halbtechnischen Versuchsanlage für die Ozonleistungs- und Entkalkungsversuche realisiert werden.

Es ist ebenso möglich, oben genannten Tank von der Stapel-CIP-Reinigungsanlage abzukoppeln und ihn mit einer Demonstrator-eigenen Pumpe einer Sumpfdesinfektion zu unterziehen; die Stapeldesinfektion wird aufgrund der geringen Depotwirkung des Ozons vorerst kategorisch ausgeschlossen, da bei einem zu langen Rohrleitungsverlauf und hohen Verweilzeiten des Desinfektionsmediums nur eine geringe Restozonkonzentration zur Generierung hoher Ozonexpositionen im Vorlauf der Elektrode ankommen würde. Als günstiger erweist sich hier die Verfahrensweise, Frischwasser im Tank vorzulegen und dieses im Kreislauf immer wieder an der Elektrode vorbeizuführen und so die Ozonkonzentration bis zu einem gewünschten Maß aufzubauen.

Auslegung nach Tankgröße und Sumpfvolumen

Entscheidend für das Sumpfvolumen ist, dass sich aufgrund der Ansaugung durch die Pumpe keine Trombe bilden kann. Der Einsatz einer selbstansaugenden Pumpe und damit verbundene „Gasschübe“ sind bei dem Prozess aufgrund der Trockenlaufgefahr der Elektroden nicht zweckmäßig.

Durch Tests vor Ort wurde eruiert, dass sowohl bei dem 220 hl fassenden Gärtank, als auch bei dem zylindrokonischen 40 hl-Tank ca. 500 l Sumpfvolumen dem Minimum entsprechen. Hinzu kommen noch die etwaigen Verluste über die Online-Ozonmessungen, deren Abwässer in keinem Fall zurückgeleitet werden sollten (SWAN – Farbstoffe bzw. Amperometrie – Beladung verbraucht). Damit resultiert beide Male ein Sumpfvolumen von 500 l. Maßstab des für die zur praktischen Validierung zur Verfügung stehenden Gärtanks ist also: ca. 500 l Sumpf während der Reinigung / Desinfektion, 22 bzw. 4 m^3 Volumen und ca. 12 m^3/h Umwälzvolumenstrom. Der Umwälzvolumenstrom entspricht einer vorläufigen Schätzung gemäß den Datenblättern der Reinigungsarmaturen, die in 4.4 konkretisiert wird. Zudem sollte das Sumpfvolumen mind. 20mal pro Stunde umgewälzt werden, um eine konsequente Steigerung der Ozonkonzentration zu bewirken.

Theoretische Auslegung des Demonstrators, allgemeine Dimensionierung

Aus den ebenfalls in 4.4 dargestellten mikrobiologischen Vorversuchen auf Laborebene geht eine zu erwartende Ozonexposition für die Abtötung von 4 log-Stufen angetrockneter Mikroorganismen von 5 – 20 $\frac{mg \cdot \min}{l}$ hervor. Geht man davon aus, dass sich die Ozonkonzentration während der Desinfektion maximal verdoppelt, sollte für eine erfolgreiche Desinfektion eine Konzentration im einfachen Durchlauf von C_0 = 0,5 mg/l nicht unterschritten werden. Bei Verwendung der 1. Reaktorstudie muss im schlechtesten Fall von einer Elektrodeneffizienz von ca. 50 % ausgegangen werden, vor allem bei einem zu geringen Volumenstrom für die Einzelelektroden. Wie bereits erwähnt, befindet sich der Desinfektionsvolumenstrom bei beiden zur Validierung verwendeten Tanks bei ca. 12 m^3/h.

$$12\ {}^{m^3}\!/_{h} \cdot 0{,}5\ {}^{mg}\!/_{l} \cdot \frac{1}{0{,}5} = 12\ {}^{g}\!/_{h} \qquad \text{Gleichung 102}$$

Aus Gleichung 102 geht hervor, dass bei einem Desinfektionsvolumenstrom von 12 m^3/h und einer Elektrodeneffizienz von 50 % eine Gesamtanlagen-Nominalleistung von mindestens 12 g/h Ozon erforderlich ist. Für einen größeren Spielraum werden 16 g/h Nominalleistung verbaut.

4.3.2 Hydraulische Auslegung und Einhaltung maschinenbautechnischer Grundsätze

Zur Einhaltung der übergeordneten Richtlinien zum Bau wasserfördernder Anlagen müssen jedoch vor Baubeginn diverse Berechnungen getätigt werden. So darf die maximale Fließgeschwindigkeit von wasserähnlichen Substanzen (z. B. wasserbasierten Desinfektionsmitteln) aufgrund des durch Rohrreibung resultierenden Druckverlusts 3 m/s nicht überschreiten, wonach die Rohrleitungsdimension ausgelegt werden muss. Gleichzeitig darf jedoch die Reynoldszahl der Strömung nicht 2320 unterschreiten, besser sogar im Bereich über 10^5 liegen. (Bender, 2007) Über die folgende Berechnungstabelle, deren

Grundlage die in 3.4 z. T. hergeleiteten Formeln darstellen, kann die allgemeine Hydraulik im System überprüft werden.

Tabelle 25: Überprüfung der Hydraulik in der Demonstrationsanlage für eine Hauptnennweite von DN 50

Hauptvolumenstrom Demonstrator		DN 50
Maßzahl	Einheit	
V°	[m³/h]	12,000
k	[mm]	0,00080
η	[mg/mm*s]	1,0087
ρ	[g/cm³]	0,998
Lichte Weite d	[mm]	50,0
v	[m/s]	**1,698**
Re = Reynoldszahl		84002
Berechnung λ		
Laminare Strömung (bis Re ≤ 2320)		0,0008
Turbulente Strömung		0,0186
Wahrer Wert λ		0,0186

Bei einer Hauptnennweite des Demonstrators von 50 mm (entspricht DN 50) wird sowohl die maximale Fließgeschwindigkeit, als auch die minimale Reynoldszahl eingehalten. Selbst eine Steigerung bis 21,2 m³/h ist strömungstechnisch noch möglich, ebenso eine Senkung auf unter 1 m³/h; die Strömung gilt in beiden Fällen als turbulent.

Da die Demonstrationsanlage wegen ihrer Dimensionierung auf 16 g/h Nominalleistung über insgesamt drei Stränge verfügt, muss für jeden Einzelstrang überprüft werden, ob die Strömungsverhältnisse hier ebenfalls korrekt sind.

Tabelle 26: Hydraulische Überprüfung der Einzelstränge für eine Nennweite von DN 25 und gleichberechtigten Strömungen

Einzelstrang 4- und 6-g/h-Reaktor		DN 25
Maßzahl	Einheit	
V°	[m³/h]	4,000
k	[mm]	0,00080
η	[mg/mm*s]	1,0087
ρ	[g/cm³]	0,998
Lichte Weite d	[mm]	25,0
v	[m/s]	**2,264**
Re = Reynoldszahl		56001
Berechnung λ		
Laminare Strömung (bis Re ≤ 2320)		0,0011
Turbulente Strömung		0,0206
Wahrer Wert λ		0,0206

Geht man davon aus, dass alle drei Stränge gleichberechtigt sind, d. h., dass der Volumenstrom in gleichen Teilen über die Einzelstränge fließt, so fällt die Wahl auf die Nennweite DN25. Mit einer Spannbreite von minimal unter 1 m³/h und maximal 5,3 m³/h wird jedoch der maximale Anlagenvolumenstrom auf 15,9 m³/h (3 Stränge á 5,3 m³/h) beschränkt. Aus dem maximalen Durchfluss ergibt sich ebenfalls, dass bei einer leistungsproportionalen Aufteilung des Gesamtvolumenstroms (3 m³/h bei 4 g/h und 4,5 m³/h bei 6 g/h Ozonleistung) keinerlei hydraulische Probleme entstehen (s. Tabelle 27und Tabelle 28).

Tabelle 27: Überprüfung der Hydraulik bei leistungsproportionaler Volumenstromaufteilung - 4g/h-Reaktor

Einzelstrang 4-g/h-Reaktor anteilig		DN 25
Maßzahl	Einheit	
V°	[m³/h]	3,000
k	[mm]	0,00080
η	[mg/mm*s]	1,0087
ρ	[g/cm³]	0,998
Lichte Weite d	[mm]	25,0
v	[m/s]	**1,698**
Re = Reynoldszahl		42001
Berechnung λ		
Laminare Strömung (bis Re ≤ 2320)		0,0015
Turbulente Strömung		0,0221
Wahrer Wert λ		0,0221

Tabelle 28: Überprüfung der Hydraulik bei leistungsproportionaler Volumenstromaufteilung - 6g/h-Reaktor

Einzelstrang 6-g/h-Reaktor anteilig		DN 25
Maßzahl	Einheit	
V°	[m³/h]	4,500
k	[mm]	0,00080
η	[mg/mm*s]	1,0087
ρ	[g/cm³]	0,998
Lichte Weite d	[mm]	25,0
v	[m/s]	**2,547**
Re = Reynoldszahl		63001
Berechnung λ		
Laminare Strömung (bis Re ≤ 2320)		0,0010
Turbulente Strömung		0,0200
Wahrer Wert λ		0,0200

Die leistungsproportionale Volumenstromaufteilung wurde zwar in den Validierungen nicht realisiert, sollte aber aus Optimierungsgründen ebenfalls noch kategorisiert werden. Die Auslegung der Rohrleitung in DN25 führt zum identischen Anlagenmaximalvolumenstrom wie bereits bei der Gleichberechtigung, also 15,9 m³/h.

Düsenauslegung

Der Druckverlust innerhalb der Anlage soll gemäß GMP-Richtlinien auf ein technisch tragbares Minimum gesenkt werden, da Energieverluste immer gleichbedeutend mit erhöhten Unterhaltskosten der CIP-Anlage sind. (Bender, 2007) Abgesehen vom Druckverlust, der in den Reaktoren durch die Turbulenzen an den Elektrodenstacks entsteht (und auf den zugunsten der Ozongenerierungseffizienz kein Einfluss genommen wird) und dem Rohrreibungsverlust, der über obige Tabellen 1 – 4 auf ein Minimum begrenzt wird, entsteht innerhalb der Anlage nur noch ein Druckverlust über die in der Abströmung der Reaktoren verbauten Carnot-Armaturen. Da die Einzelstränge nach der Volumenstrommessung wiederum zu einem Strang zusammengefasst werden, sind in der Testanlage insgesamt vier Armaturen zur nachträglichen Ozonlösung verbaut, drei jeweils direkt im Anschluss an die Reaktoren in DN 25, die vierte befindet sich zur Sicherheit nach der Zusammenführung in der Sammelleitung.

Beide Armaturen müssen an die Maßgabe von 25 – 50 mbar Druckverlust (s. 4.2.1) angepasst sein, wobei aus Fertigungsgründen jeweils eine ganzzahlige konzentrische Bohrung der Armatur angestrebt wird.

Tabelle 29: Druckverlustberechnung für eine DN-50-Carnot-Armatur bei 12 m³/h und einer Bohrung von 32 mm

Hauptvolumenstrom 12 m³/h		DN 50
Maßzahl	Einheit	Wert
Anzahl		1
Lichte Weite d_1	[mm]	32,0
v_1	[m/s]	4,145
Lichte Weite d_2	[mm]	50,0
v_2	[m/s]	1,698
Δp_v	[mbar]	**29,887**
Δp_v	[bar]	**0,030**

In obiger Tabelle 29 wird der Druckverlust einer Carnot-Armatur in der Hauptnennweite DN50 und einer Bohrung von 32 mm zu knapp 30 mbar bestimmt. Selbst bei dem bereits festgelegten Maximalvolumenstrom von 15,9 m³/h liegt der Druckverlust nur bei knapp über den limitierenden 50 mbar, was die Funktionalität der Düse sicherstellen sollte. In ähnlicher Form werden die Armaturenbohrungen für die Einzelstränge berechnet. (s. Tabelle 30)

Tabelle 30: Druckverlustberechnung für eine DN25-Carnot-Armatur bei gleichberechtigten Strömungsverhältnissen und einer Bohrung von 17 mm

Einzelstrang 4- und 6-g/h-Reaktor		**DN 25**
Maßzahl	Einheit	Wert
Anzahl		1
Lichte Weite d_1	[mm]	17,0
v_1	[m/s]	4,895
Lichte Weite d_2	[mm]	25,0
v_2	[m/s]	2,264
Δp_v	[mbar]	**34,568**
Δp_v	[bar]	**0,035**

Bei gleichberechtigten Strömungsverhältnissen und der Nennweite DN25 ergibt sich für eine Armaturbohrung von 17 mm ein Druckverlust von knapp 35 mbar. Selbst bei leistungsproportionaler Volumenstromverteilung resultiert bei den 6g/h-Reaktoren ein Druckverlust von knapp 44 mbar, was deutlich innerhalb der vorgegebenen Grenzen liegt. Lediglich beim 4-g/h-Reaktor liegt der Druckverlust bei ca. 20 mbar, was jedoch aufgrund der Maßgabe ganzzahliger Bohrungen toleriert wird.

Dimensionierung der Überschussgasleitung

Bei den Vorgängen an den BDD-Elektroden entstehen gasförmige Verbindungen, die über eine Schwimmerentgasung mittels Schlauchleitung an die Gebäudeaußenwand abgeführt werden können. Geht man davon aus, dass bei der Elektrolyse ausschließlich Sauerstoff und Wasserstoff entstehen und kein Gas in Lösung geht, was dem ungünstigsten Fall entspricht, so erhält man – ausgehend vom Wassermolekül – nach Faraday zwei Äquivalente Wasserstoff (s. Gleichung 103) und ein Äquivalent Sauerstoff (s. Gleichung 104).

$$n_{H_2} = \frac{3600\ As}{1 \cdot 96485{,}3399\ {C}/{mol}} = 0{,}0373\ mol$$

Gleichung 103

$$n_{O_2} = \frac{3600\ As}{2 \cdot 96485{,}3399\ {C}/{mol}} = 0{,}01866\ mol$$

Gleichung 104

Multipliziert man diese Stoffmengen mit dem molaren Normvolumen für ideale Gase (22,4 l nach Avogadro (Höll, 2002)), so erhält man unter der Prämisse, dass sowohl Wasserstoff, als auch Sauerstoff naturgemäß nur dimerisiert vorkommt, das im ungünstigsten Fall entstehende Gasvolumen pro Amperestunde:

$$V = \frac{\left(n_{H_2} + n_{O_2}\right) \cdot V_m}{2} = 0{,}62664\ l \approx 0{,}63\ l$$

Gleichung 105

Daraus ergibt sich wiederum, dass maximal 320 A * 0,63 l/Ah = 201,6 l/h Gas entstehen. Bei einer Schlauchleitung mit einer Nennweite ½“ resultiert eine maximale Gasgeschwindigkeit von 0,41 m/s.

Neben den üblichen GMP-Bestimmungen existieren im Maschinenbau Regeln und praxisrelevante Denkweisen, die ab von jeglichen Forderungen nochmals die qualitative Wertigkeit von Anlagen und Modulen im Lebensmittelsektor erhöhen. Neben der oberflächlichen Reinigung von produkt- bzw. reinigungsmedienberührenden Edelstahlstahloberflächen durch das Beizen mittels fluss- und salpetersäurehaltiger Agenzien stellt das Passivieren der Oberfläche (ebenfalls mittels Salpetersäure) ein bewährtes Mittel zur Steigerung der Lebensdauer von Anlagen dar. Die entstehende Passivschicht aus hauptsächlich Chromoxid ist gegenüber schwachen Säuren und Laugen in einer CIP-Reinigung inert und lässt somit kaum oberflächliche Oxidationen oder Migrationen zu. (Polygrat AG, 2007)

In Konstruktion und Bau wurden etliche Einzelteile verbessert bzw. ergänzt, deren Eigenschaften die Beschaffenheit der Anlage aufwerten. So sorgt ein Schwimmerentlüfter an der höchsten Position der Anlage für die Entgasung des Systems in Bezug auf Wasserstoff, überschüssigen Sauerstoff und/oder Ozon. Drainageventile dienen zur vollständigen Entleerung der Anlage bzw. Einstellung eines Sumpffüllstandes auch während der laufenden Desinfektion. Die Sterilisierbarkeit der Probenahmeventile (Ausführung komplett aus Edelstahl) sorgt für einen fehlerfreien (mikrobiologischen) Probezug. Verbindungsschläuche aus PTFE ermöglichen aufgrund der Inertheit gegenüber Chemikalien (s. 4.4.5: auch vollständig gegenüber Ozon) eine Minimierung der Fehlerquellen in der Kreislaufbehandlung. Der Trockenlaufschutz im Bereich der Pumpe dient zum Schutz der Gleitringdichtung und kann bei Ausbleiben eines Volumenstroms die feuchtigkeitsbenötigenden Bauteile durch Unterbrechung der Stromversorgung schützen.

Final sorgen lösbare Elektroverbindungen, sog. Harting-Stecker (s. Abbildung Anhang 3), für die absolute Unabhängigkeit der Anlage, gerade bei Transportvorgängen inner- und außerhalb der Brauerei. Zusätzlich wird mittels Flanschverbindungen auf Höhe des Modulrahmens ein Abgabepunkt zur Durchführung einer Desinfektion fixiert. (s. Abbildung Anhang 4)

4.3.3 Steuerung der Demonstrationsanlage

Die Steuerung für die Demonstrationsanlage wurde auf Basis der eingesetzten Sensoren und Aktoren und vor allem der Erfahrungen aus dem Betrieb der Labor- und der halbtechnischen Versuchsanlage und den Grundlagenversuchen erstellt.

Grundsätzliche Ausführung der Steuerung

Die Gesamtanlage wird via SPS mittels eines Touchpanels (TP) angesteuert. In der SPS sind die Programme für den Hand- und den Automatikbetrieb, die Anlagenparameter und die eingestellten Grenz- und Alarmwerte für die Feldgeräte hinterlegt. Auftretende Warn- oder Alarmmeldungen müssen am TP vor Ort quittiert werden. Nach dem Quittieren von Alarmmeldungen, die die Anlage abgeschaltet haben, läuft die Anlage nicht automatisch weiter bzw. nicht wieder an. Dies kann erst nach Beseitigung des Störgrunds und der Betätigung der Funktionstaste für die Quittierung erfolgen und erfordert wiederum ein Starten der betroffenen Anlagenelemente wie der Elektrodenstacks oder der Pumpe; auch bei einem etwaigen Stromausfall greift diese Sicherheitsvorkehrung.

Steuer- und Regelelemente - Automatikprozeduren

Stromversorgung und Kabelverbindung zwischen Schaltschrank und Modul (s. Abbildung Anhang 3) werden gemäß Beschriftung hergestellt werden; die Kabelverbindung ist ein-eindeutig gekennzeichnet, zusätzlich ist jede Steckverbindung codiert, also nur zum jeweiligen Gegenstecker passend. Nach Erscheinen des Anlagenstatusbildes (s. Abbildung 94) können Fehlermeldungen (z. B. „Spannungsversorgung unterbrochen“, s. Abbildung Anhang 5) durch Anwahl „Alarm/Warnung“ und Quittieren der Alarmhupe und der anstehenden Meldung quittiert werden.

Alarmfunktionen

In diesem Konfigurationsbereich werden Alarmwerte und Verzögerungszeiten zum Auslösen des Alarms bei Grenzwertüberschreitungen parametriert. Da diese Schaltpunkte und Alarmwerte auf Interlockkreise von Hardwarekomponenten der Anlage wirken, können die Parameter nur von Bedienern mit der minimalen Berechtigung „Master“ verändert werden.

Alarme Strom / Spannung (s. Abbildung Anhang 15): Diese Schaltflächen sind für die schnelle Diagnose von Fehlern im Umgang mit den Diamantelektroden zuständig; die Alarme sind auf Basis von Erfahrungswerten voreingestellt dienen zur Durchführung einfacher Plausibilitätstests dar. Die Mindeststrom- und Mindestspannungsfunktion dient zur Detektion von Kurzschlüssen, die maximale Soll-Ist-Abweichung Strom und die Maximalspannung machen das Elektrodenstackalter transparent.

Grenzwerte Pumpe (s. Abbildung Anhang 16): In diesem Feld werden die Grenzwerte für die entsprechenden Alarme in Bezug auf den Systemdruck festgelegt. Die Einstellungen sind sowohl reinigungsarmaturen-, als auch tankspezifisch und müssen in einer Inbetriebnahmephase angepasst werden.

Anzeigen im Statusfenster:

- Pumpe (Ein / Aus) + Drehzahl (in %)
- Druck (in bar)
- Gesamtvolumenstrom Trockenlaufschutz (in m^3/h, unten)
- Gesamtvolumenstrom (in m^3/h, oben)
- 3 x Einzelvolumenströme (in m^3/h, über Elektroden)
- 3 x Einzelgenerator mit IST-Strom und IST-Spannung (im Handbetrieb auch SOLL-Stromvorgabe)
- pH und Leitfähigkeit
- 3 x Ozonmessung (Mettler-Toledo, SWAN, Hach-Lange)
- Alarm/Warnung (oben rechts)
- Anzeige Handbetrieb / Automatik / Desinfektion (oben links)
- Tags (Schalter zur Anzeige der Nummern im R&I-Schema)

Im Meldearchiv können bei Unsicherheiten alle quittierten Meldungen nochmals angezeigt werden. (s. Abbildung Anhang 6)

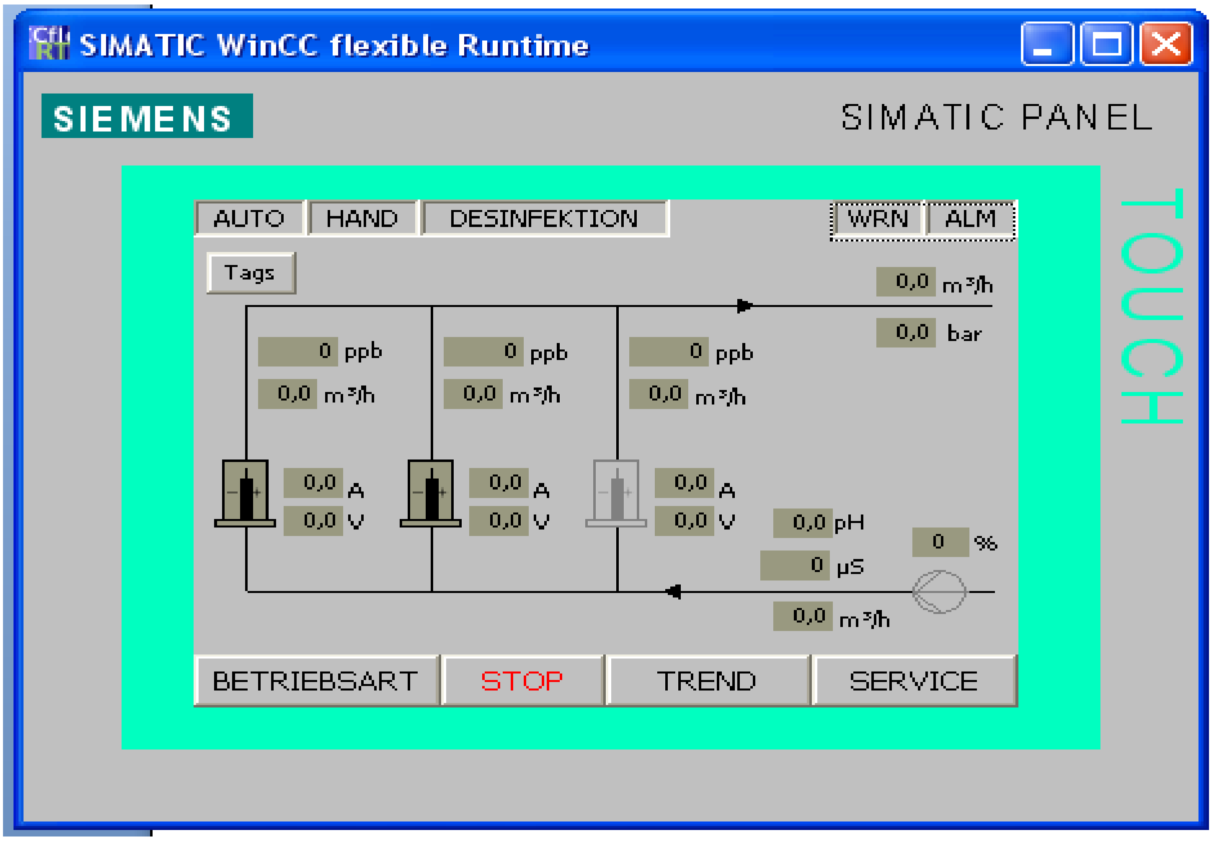


Abbildung 94: Statusfenster Steuerung

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind außer dem Statusfenster (s. Abbildung 94) keine weiteren Visualisierungsbilder im Fließtext vorhanden. Diese sind im Anhang einzusehen, auf den sich wiederum die Querverweise im Text beziehen. Die Steuerung ist nach folgendem Schema aufgebaut:

Tabelle 31: Übersicht Visualisierungsfenster Demonstratorsteuerung

Übergeordnete Ebene	Bezeichnung Visualisierungsfenster	Abbildungs-Nr.
Alarme / Warnungen	Meldefenster Alarm- und Warnmeldungen	Anhang 5
	Meldearchiv	Anhang 6
	Alarmwerte Strom / Spannung	Anhang 15
	Grenzwerte Pumpe	Anhang 16
Service	Eingabe Benutzer und Kennwort	Anhang 10
	Menüfenster Service	Anhang 9
	Fenster Betriebsart	Anhang 8
	Betriebsstundenzähler	Anhang 17
Bedienung Generator	Einzel-Pop-up zur Bedienung der Generatoren	Anhang 11
	Parameter Generator	Anhang 12
	Parametersätze Automatik / Desinfektion	Anhang 13
	Eingabefenster Umpolzyklus	Anhang 14
	Alarmwerte Strom / Spannung	Anhang 15
Bedienung Pumpe	Einstellungsfenster Pumpe	Anhang 7
	Grenzwerte Pumpe	Anhang 16

Vorgehen zur Wahl des Wassermodus:

„Service“ → „Einstellung Pumpe P001“ (s. Abbildung Anhang 9) → Ein für Betrieb im Batch-Modus, Aus für Durchlaufbetrieb bzw. externe Druckerhöhung (s. Abbildung Anhang 7); Anschluss der Schläuche je nach gewähltem Modus (s. Abbildung Anhang 2); bei externer Druckerhöhung muss der linke Schlauch auf den freien Eingang direkt unter dem Anlagenausgang angeschlossen und die Ventilstellung angepasst werden.

Vorgehen zur Fixierung eines stabilen Umwälzvolumenstroms: (s. Abbildung Anhang 7)

- Regeldruck vorgeben und/oder
- Regelvolumenstrom vorgeben (je nach Bedarf bzw. Vorgabe durch die Reinigungsarmatur und/oder die vorhandene Installation)
- Auswahl des prioritären Parameters (Druck oder Volumenstrom)
- Eventuelle Anpassung der hinterlegten Standard-PID-Regler

Das System ist über Passwörter geschützt (Eingabe s. Abbildung Anhang 10), die jeweils gewissen Berechtigungen entsprechen. Eine Service-Ebene entspricht der reinen Kontrollfunktion für z. B. Angestellte einer Brauerei, Parameter können nur abgelesen werden. Die Master-Ebene ist zum Betrieb der Anlage erforderlich, hierin können die erforderlichen Parameter eingestellt werden. Die Administratoren-Ebene hingegen dient zur Erstellung neuer Benutzer und zur Veränderung absolut entscheidender Prozessparameter

wie z. B. der Umpolzeit; Benutzer dieser Berechtigungsebene haben ebenfalls Vorrang bei steuerungsrelevanten Eingriffen, z. B. bei einer Remote-Steuerungsmöglichkeit der Anlage.

Anwahl einer Betriebsart: „Hand ein“ ermöglicht die freie Steuerung der Anlage, „Automatik ein“ bzw. „Desinfektion ein“ die automatische Steuerung; in der Handebene sind die meisten Schutzfunktionen außer Kraft gesetzt, weswegen eine permanente Betreuung während des Handbetriebs erforderlich ist.

Nach der Parametrierung der Anlage erfolgt die Eingabe des erwünschten Drucks oder Volumenstroms (Eingabefenster „Einstellung Pumpe P001“, s. Abbildung Anhang 7) für den Batch-Betrieb oder die Einstellung des Wasservolumenstroms durch Öffnen des Zulaufwasserventils bei Durchlaufbetrieb. Die Feinjustierung kann durch die Einstellung der Einzelvolumenströme mittels der Rändelschrauben an den Reaktorventilen erfolgen. (s. Abbildung Anhang 18)

Danach können die Elektrodenstacks durch Anklicken und Öffnen der einzelnen Einstellungsfenster zugeschaltet werden. (s. Abbildung Anhang 11) Bei Automatikbetrieb genügt das Einschalten im Automatikbetrieb, im Handbetrieb kann der gewünschte Stromwert direkt vorgegeben werden. Im Automatikbetrieb muss zusätzlich die automatische Rampe (Anwahl „Parameter“ (s. Abbildung Anhang 12 → „Parameter Auto/Desi“), die die zum Volumenstrom proportionale Stromvorgabe steuert, justiert werden. (s. Abbildung Anhang 13) Hierzu erfolgt die Angabe des Minimal- und Maximalstromes und des Volumenstromes, der für die resultierende Gerade den maximalen Ordinatenbereich angibt. Diese Variante ist der Tatsache geschuldet, dass aus allen Leistungstests lineare Abhängigkeiten der Ozonleistung zur Stromvorgabe resultieren. Der Mindestdurchfluss ist eine Schutzfunktion, die das Zuschalten der Elektrode in der Automatik ohne genügenden Volumenstrom verhindern soll. Die Rampensteigung gibt die Geschwindigkeit der Stromerhöhung und –erniedrigung bei Einschalt- und Umpolungsvorgängen vor, sie dient als reine Schutzvorkehrung zur Verhinderung von Spannungsüberschlägen bei zu rapiden Änderungen der Stromvorgabe.

Als Administrator ist es im Bedienfeld „Umpolzeit“ möglich, die Umpolintervalle zu ändern; hier kann auch die momentane Polung und deren Laufzeit abgelesen werden. (s. Abbildung Anhang 14)

In einem Betriebsstundenzähler können z. B. für die Auswertung der pro Versuchslauf benötigen Energie sämtliche Laufzeiten der Einzelkomponenten abgerufen werden. (s. Abbildung Anhang 17) Alle Analogwerte der Sensoren können direkt auf den Datenschreiber übertragen werden.

4.4 Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Oberflächendesinfektion

4.4.1 Ozonauf- und –abbau in realen zyklischen Systemen

Das folgende Kapitel befasst sich mit dem Ozonauf- und –abbau in realen zyklischen Systemen, wie sie bei der CIP-Reinigung von Behältern auftreten. Dabei werden sowohl die Parameter Stromstärke und Elektrolysezeit, als auch der Systemdruck variiert. Die in den Versuchen ermittelten Ozonaufbaukurven sollen Erkenntnisse zu den produzierbaren Ozonkonzentrationen geben und somit als Anhaltswerte für spätere Desinfektionsversuche

dienen. Die Ozonabbaukurven zeigen, wie schnell das erzeugte Ozon im Wasser wieder abgebaut wird und ermöglichen Vergleiche mit den Halbwertszeitversuchen auf Laborebene. Alle Einzelversuche können dabei direkt miteinander verglichen werden, da ein identischer Versuchsaufbau verwendet wurde:

- Demonstrationsanlage, ausgerüstet mit erster Reaktorstudie
- Im $4m^3$-Versuchstank wird ein Sumpfvolumen von 500 Liter Schrobenhausener Leitungswasser (Leitfähigkeit ca. 510 µS/cm) vorgelegt
- Probenahme bei polarisierten Elektrodenstacks immer am Probenahmeventil direkt nach den Elektroden
- Umpolzeit 4 Minuten
- Minimierung der Temperaturunterschiede, Versuchsdurchführung wegen Außenaufstellung witterungsabhängig
- Reinigungsarmatur Sprühkugel aufgrund niedriger Streuung der Ozonwerte (s. 4.4.2)
- Der Gegendruck (bzw. bei atmosphärischem Tankinnendruck auch der Druckverlust der Armatur) in der Vorlaufleitung stellt sich aufgrund der Reinigungsarmatur automatisch ein

Abbildung 95 zeigt die Variation der Stromstärke, die Versuche werden unter Normaldruck im Tank durchgeführt. Der Versuch kann in drei Teilbereiche aufgegliedert werden, die im Folgenden einzeln und detailliert dargestellt werden.

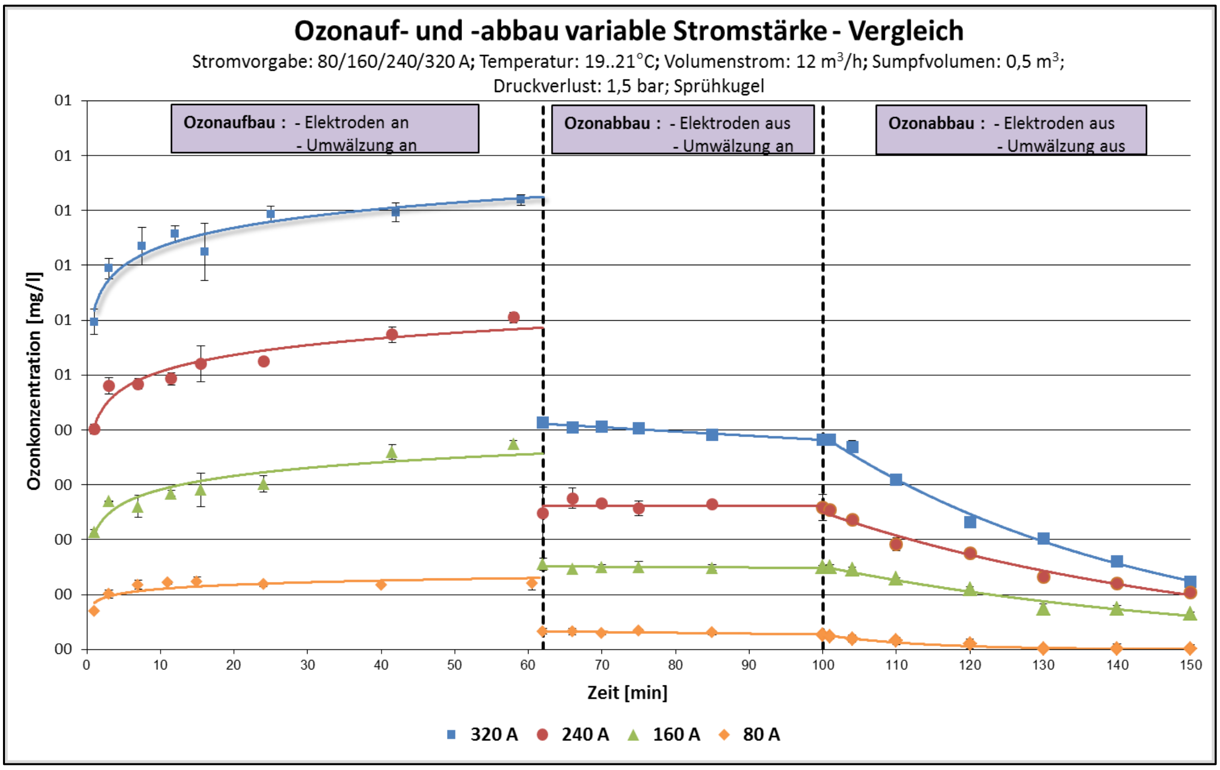


Abbildung 95: Vergleich der Ozonauf- und -abbauvorgänge bei verschiedenen Stromstärken

Ozonaufbau

Im ersten Abschnitt von 0 bis 62 min. sind sowohl die Umwälzpumpe, als auch die Elektrodenstacks eingeschaltet. Die Pumpe wird auf einen konstanten Volumenstrom von 12 m^3/h Wasser (s. 4.4.2) eingestellt. Die jeweils verwendete Gesamtstromstärke wird proportional zur jeweiligen Maximalleistung auf alle drei Elektroden aufgeteilt, um auch

stromdichtenabhängige Phänomene sichtbar zu machen. Damit die Umpolungen der Elektroden nicht als Störfaktor das Ergebnis beeinflussen, werden die Probenahmezeitpunkte jeweils ca. drei Minuten nach einem Umpolungsvorgang gewählt, was die unterschiedlichen Messpunkte bei verschiedenen Stromstärken erklärt.

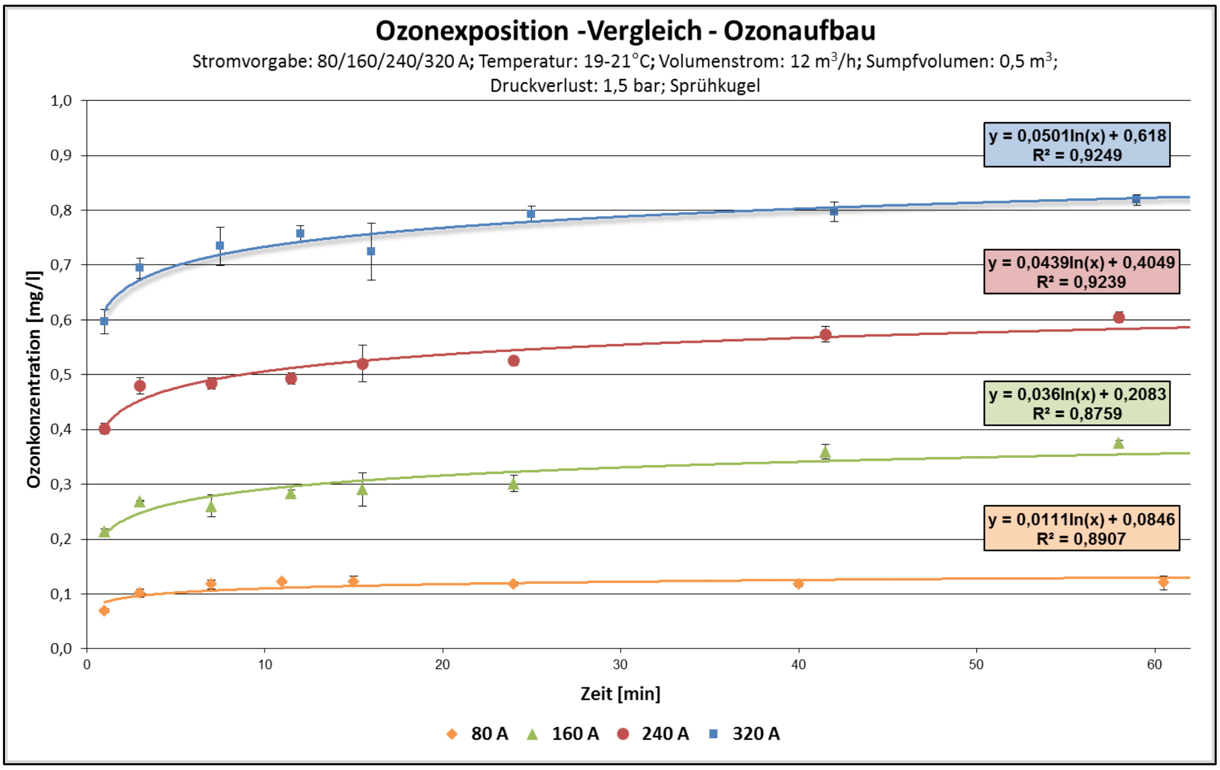


Abbildung 96: Vergleich Ozonaufbau bei unterschiedlichen Stromstärken

Wie in Abbildung 96 dargestellt, folgt der Ozonaufbau bei konstanter Stromstärke einer logarithmischen Funktion. Je nach Stromstärke ergeben sich annähernd äquidistante Unterschiede, wobei der gedachte Abstand zwischen 80 A und der „0-Linie“ dieser Gesetzmäßigkeit nicht folgt. Die höchsten Konzentrationswerte ergeben sich bei 320 A Gesamtstrom mit gut 0,8 mg/l, im Vergleich dazu liegen die Werte bei 80 A nur bei ca. 0,12 mg/l. In 5.4.1 wird die Berechnung eines etwaigen Offsets durchgeführt.

Ozonabbauphase mit Kreislaufführung (Phase I - Abbau)

Im zweiten Abschnitt (62 min - 100 min) werden die Elektrodenstacks nicht mehr betrieben, die Umwälzpumpe sorgt jedoch noch für einen konstanten Kreislaufvolumenstrom von 12 m³/h. Die Abschaltung der Elektroden erfolgt bei 61 Minuten, der einminütige Puffer wird aufgrund der Trägheit der Elektroden gewählt, die für den gesamten Abschaltprozess mehrere Sekunden benötigen. Um diesen Störfaktor bei der ersten Messung zu umgehen, wird diese erst bei 62 Minuten durchgeführt. Ziel dieses Versuchsabschnitts ist, zu eruieren, inwieweit die aus dem Ozonaufbau vorhandene Ozonkonzentration im Kreislaufbetrieb ohne neu generiertes Ozon abnimmt. Wie in Abbildung 97 dargestellt ist, hält sich die Ozonkonzentration entgegen der Halbwertszeitannahme lange fast auf einem identischen Niveau. Bei 80, 160 und 240 A sinkt der Konzentrationswert nur minimal, bei 320 A ist das Absinken zwar merklich, jedoch auch noch nicht allein mit der Theorie einer Halbwertszeit im Bereich von 30 Minuten erklärbar. Wiederum erfolgt eine genauere Erläuterung der oben gezeigten Ergebnisse im Diskussionsteil.

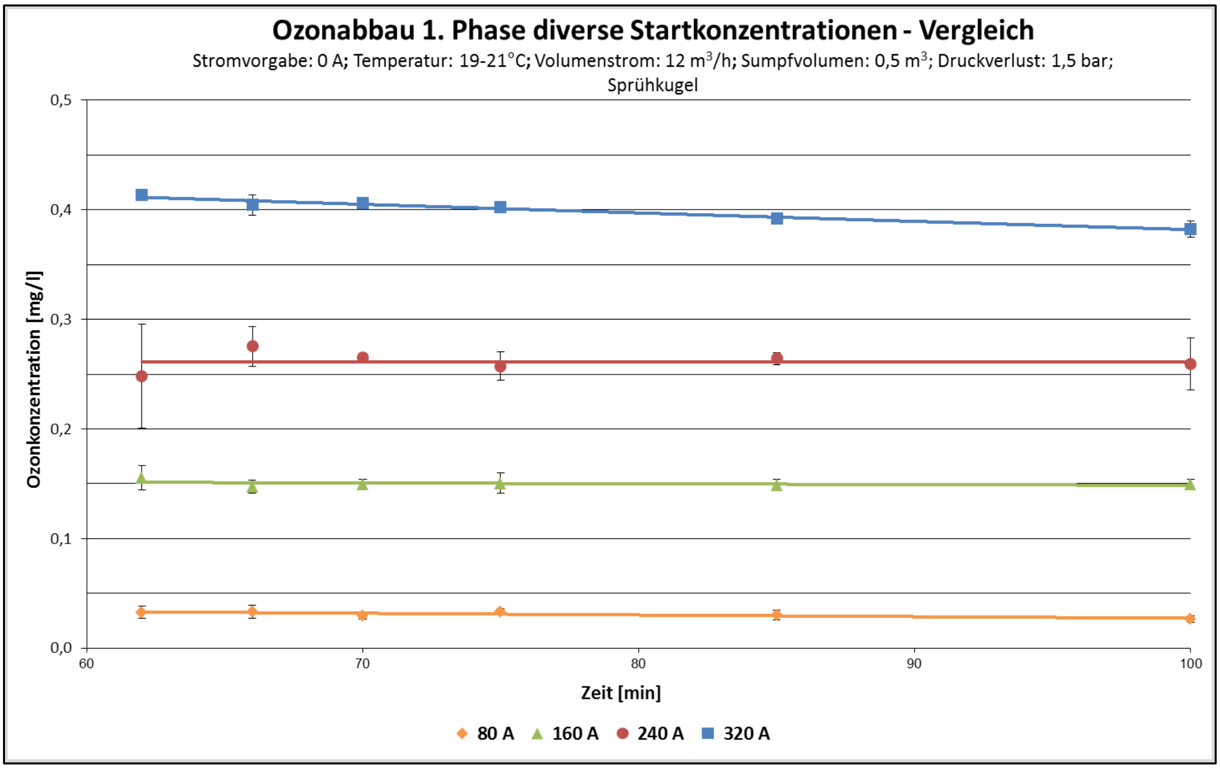


Abbildung 97: Vergleich Ozonabbau 1. Phase bei unterschiedlichen Startkonzentrationen

Ozonabbauphase ohne Kreislaufführung (Phase II – Abbau)

Im letzten Abschnitt (100 min - 150 min) wird die Demonstrationsanlage komplett ausgeschaltet, also ebenfalls die Umwälzpumpe. Im gesamten System herrscht nun der gleiche Druck, das Wasser befindet sich im Tanksumpf und kann über ein Probenahmeventil an der Ozonanlage zum Probezug entnommen werden.

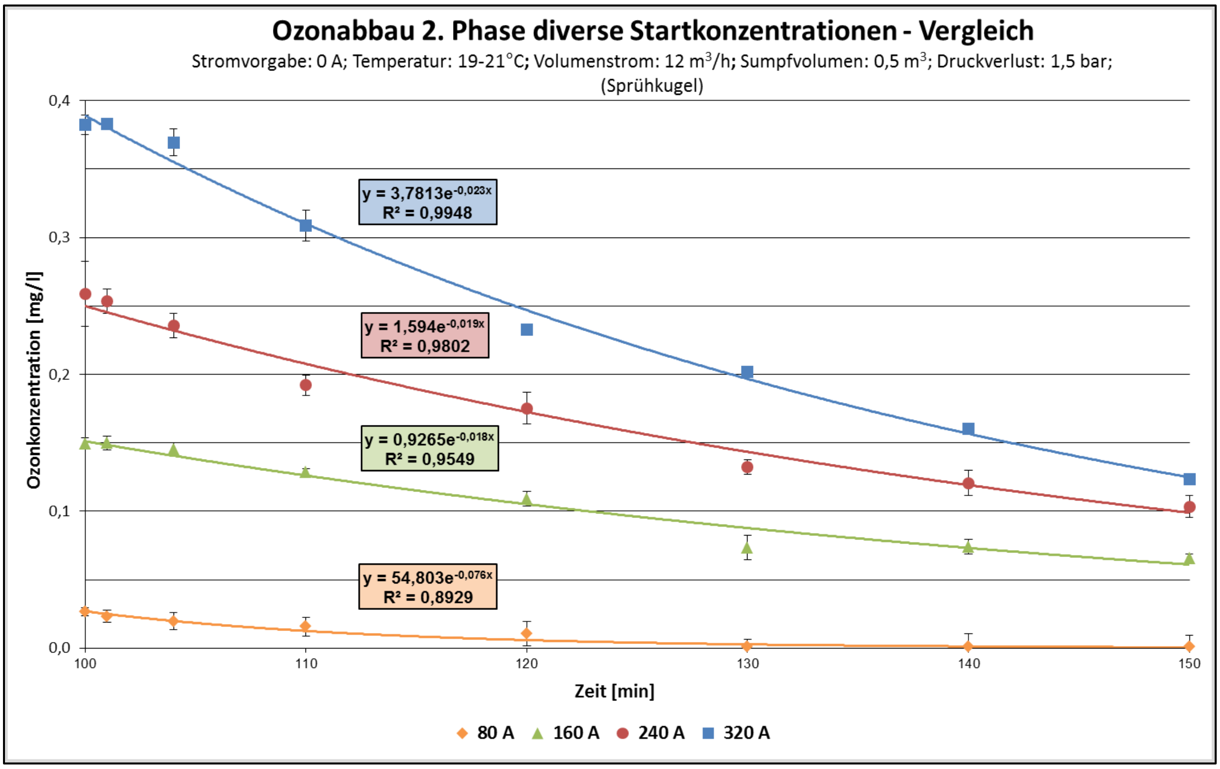


Abbildung 98: Vergleich Ozonabbau 2. Phase bei unterschiedlichen Startkonzentrationen

In diesem Abschnitt folgt der Ozonabbau naturgemäß einer abnehmenden Exponentialfunktion (s. Abbildung 98). Das Wasservolumen wird von keinerlei äußeren Faktoren mehr beeinflusst und das gelöste Ozon wird degradiert.

Die aus diesen Zusammenhängen resultierenden weiterführenden Berechnungen sind wiederum in der Diskussion aufgeführt.

<u>Ozonauf- und –abbau bei Überdruck im Behandlungstank</u>

Innerhalb dieser Testreihe beträgt die Stromvorgabe konstant 320 A, als neuer Parameter wird der Tankdruck variiert. Dazu wird die Tankbelüftung abmontiert, sodass der Versuchstank während der kompletten Versuchsreihe nach außen hin verschlossen werden kann. Der restliche Versuchsaufbau und die -durchführung bleiben identisch, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse bei definiertem Überdruck und derer bei Normaldruck zu gewährleisten.

Der Startvorlaufdruck, der allein durch die vorherige Befüllung des Tanks mit dem Sumpfvolumen zustande kommt, beträgt beim Anlaufen der Umwälzpumpe 1,7 bar und steigt innerhalb kürzester Zeit Elektrodenstackbetrieb auf 1,8 bar an. Er verändert sich bis zum Versuchsende nicht mehr, weswegen für den Versuch und die nachfolgenden Berechnungen ein Vorlaufdruck von 1,8 bar festgelegt wird. Verglichen mit dem Druckverlust bzw. Vorlaufdruck von 1,5 bar, der allein aus der Verwendung der Sprühkugel resultiert, ist mit einem Überdruck von 0,3 bar im Tank zu rechnen.

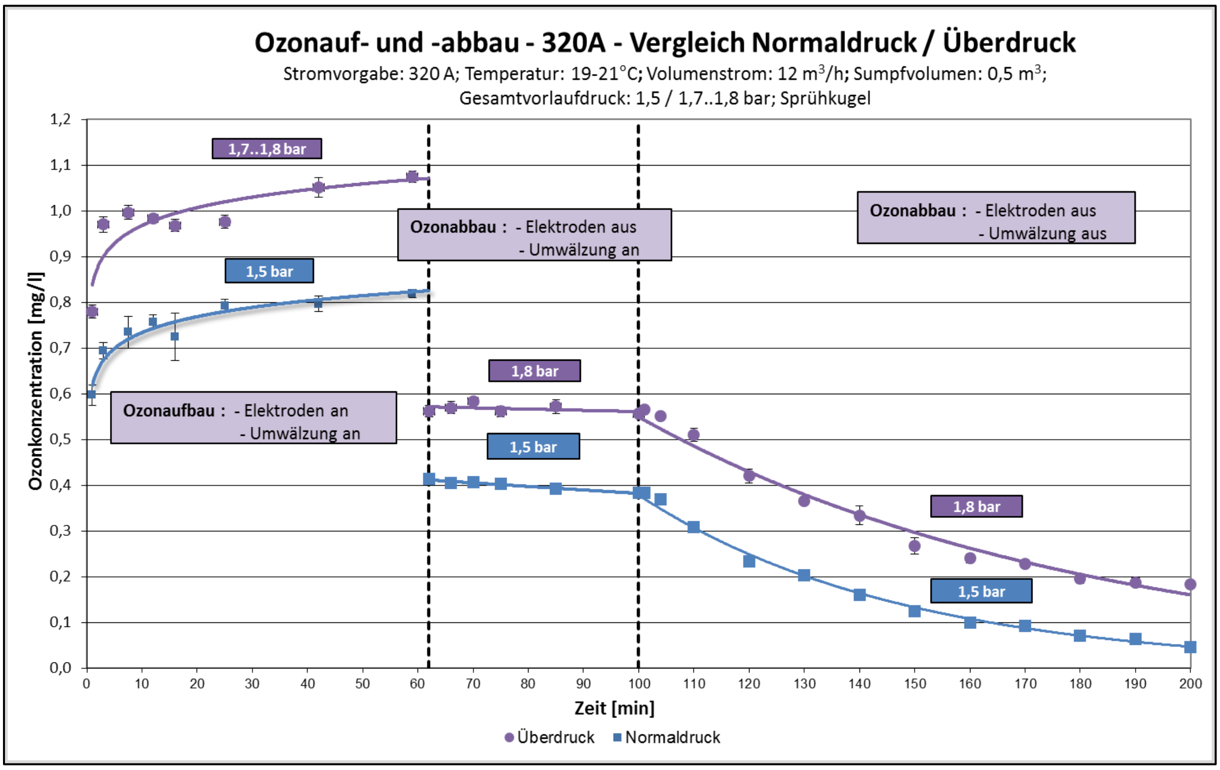


Abbildung 99: Vergleich Ozonauf- und -abbauvorgänge bei unterschiedlichen Gesamtvorlaufdrücken

Wie aus Abbildung 99 hervorgeht, spiegelt sich dieser Überdruck in höheren Ozonkonzentrationen wider. Während bei Normaldruck nur in etwa 0,8 mg/l erreicht werden, führt der Überdruck von 0,3 $bar_ü$ zu einer Maximalkonzentration von knapp 1,1 mg/l. Diese Diskrepanz setzt sich ebenfalls in beiden Ozonabbauphasen fort, beide Male sind

die Ozonkonzentrationen parallel und äquidistant nach oben verschoben. In der Diskussion folgt die Überprüfung der Gesetzmäßigkeiten der Gaslöslichkeit.

Halbwertszeitbestimmung bei Normal- und Überdruck

Abschließend zu den Versuchen in realen zyklischen Systemen werden die Halbwertszeiten der Ozonkonzentrationskurven bei Normaldruck und Überdruck berechnet und miteinander verglichen. Die Graphen mit zugehöriger Gleichung werden nochmals detailliert in Abbildung 100 dargestellt.

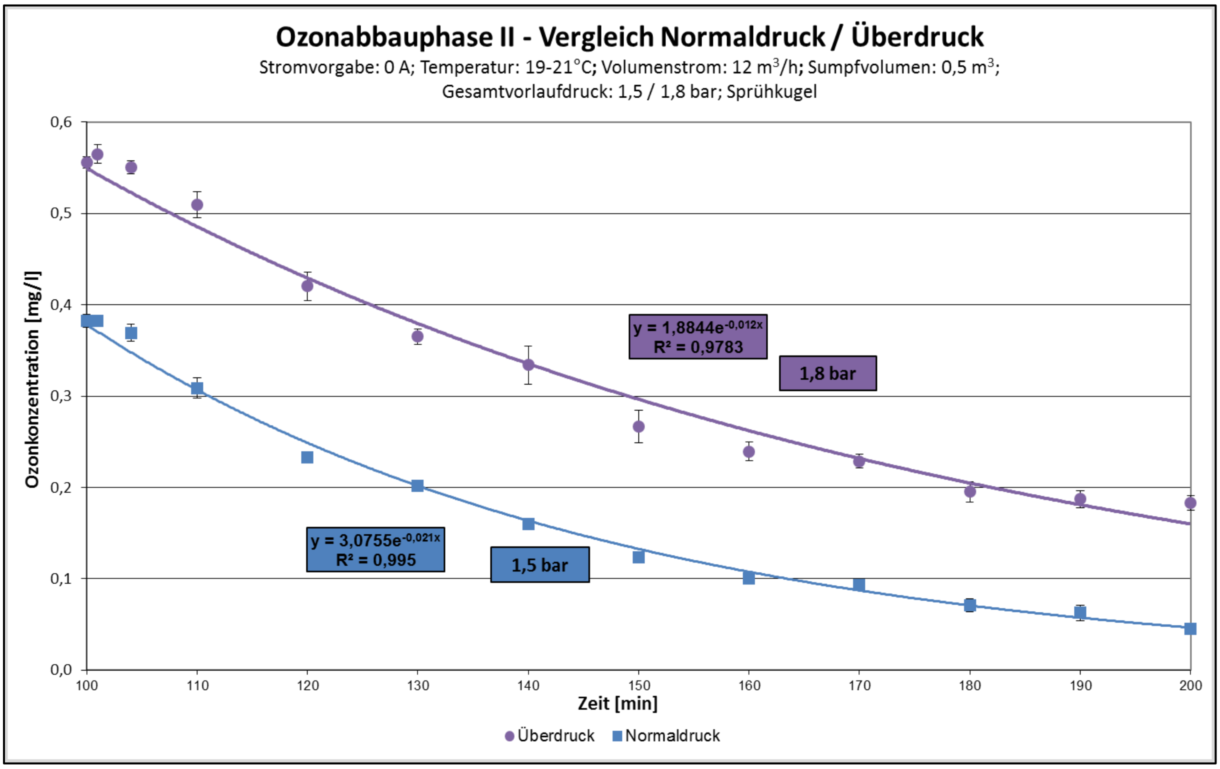


Abbildung 100: Vergleich Ozonabbauphase II bei Normal- und Überdruck

Augenscheinlich liegt die Ozonkonzentration bei Überdruck permanent deutlich höher als die bei Normaldruck. Auffällig ist, dass der Abstand der beiden Kurven annähernd identisch über die gesamte Abbauphase verläuft. Die Berechnung der Halbwertszeit erfolgt über die Umrechnung der Modellfunktionen und ergibt folgende Werte:

Tabelle 32: Halbwertszeitberechnung bei Normal- und Überdruck

Druck	0,3 $bar_ü$	atm.
Gleichung	$y = 1{,}8844 \cdot e^{-0{,}012x}$	$y = 3{,}0775 \cdot e^{-0{,}021x}$
Ansatz HWZ	$0{,}5 = e^{-0{,}012x\,/\,-0{,}021x}$	
HWZ	~ 57,76 min.	~ 33,01 min.

Die Halbwertszeit bei 0,3 bar Überdruck ist annähernd doppelt so hoch wie die Halbwertszeit bei Normaldruck.

4.4.2 Auswahlverfahren der Reinigungsarmatur

Im nachfolgenden Abschnitt werden die Eigenschaften einer statischen Sprühkugel und eines Schwallreinigers in Bezug auf die Verwendbarkeit bei der Desinfektion von (elektrolytisch generiertem) Ozon ermittelt und miteinander verglichen. Zunächst werden die Betriebszustände der Umwälzpumpe bei Verwendung der beiden Reinigungsarmaturen aufgenommen und gegenübergestellt. Anschließend wird mittels Riboflavintest die Reinigungseffizienz ermittelt, bevor die jeweiligen Ozonaufbaukurven ermittelt werden. Die Desinfektion eines Versuchstanks bei einer definierten Verkeimung wird abschließend in den mikrobiologischen Versuchen (s. 4.4.3) verglichen.

Ziel des Auswahlverfahrens ist es, Auslegungskriterien für eine reale Ozon-Oberflächendesinfektionsanlage zu schaffen und eine der beiden CIP-Reinigungsarmaturen favorisieren zu können. In der Diskussion wird neben der Zusammenfassung der jeweiligen Vor- und Nachteile auch die Wirtschaftlichkeit miteinbezogen.

Betriebszustände Umwälzpumpe

Die nachfolgenden Versuche stellen rein die Betriebszustände der Umwälzpumpe dar, wenn einerseits die Sprühkugel, andererseits der Schwallreiniger im Versuchstank montiert sind. Hierzu wird stufenweise die Leistung der Pumpe erhöht, bis das jeweilige Volumenstrommaximum erreicht ist. Der Gesamtvolumenstrom wird dabei fixiert, wobei die Einzelvolumenströme der Reaktoren, die Pumpendrehzahl und der Gesamtdruckverlust aufgezeichnet werden.

Der Tank wird mit einem Sumpfvolumen von 500 Liter Schrobenhausener Leitungswasser gefüllt, das im Kreislauf umgepumpt wurde. Neben diesen Kennlinien dient die akustische Wahrnehmung, die vom Auftreffen des Wassers auf die Tankwandung erzeugt wird, als zweites zwar subjektives, aber wichtiges Kriterium. Der ausgewählte Volumenstrom soll so beschaffen sein, dass alle Flächen im Tank mit ausreichendem Wasserdruck erreicht werden, zugleich aber die Drehzahl der Pumpe und somit die Energiekosten möglichst gering ausfallen.

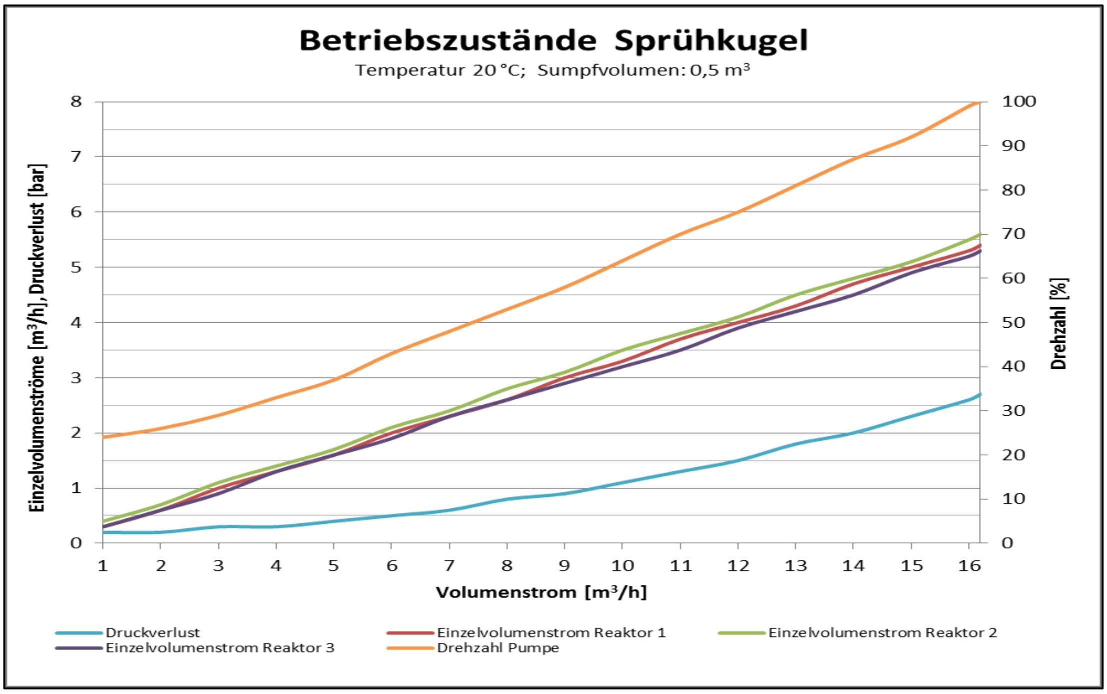


Abbildung 101: Betriebszustände Sprühkugel

Tabelle 33 und 34: Wertetabelle Sprühkugel (links) und Schwallreiniger (rechts)

Volumenstrom [m³/h]	Druckverlust [bar]	Einzelvolumenströme [m³/h]			Drehzahl Pumpe [%]
		1	2	3	
1,0	0,2	0,3	0,4	0,3	24
2,0	0,2	0,6	0,7	0,6	26
3,0	0,3	1,0	1,1	0,9	29
4,0	0,3	1,3	1,4	1,3	33
5,0	0,4	1,6	1,7	1,6	37
6,0	0,5	2,0	2,1	1,9	43
7,0	0,6	2,3	2,4	2,3	48
8,0	0,8	2,6	2,8	2,6	53
9,0	0,9	3,0	3,1	2,9	58
10,0	1,1	3,3	3,5	3,2	64
11,0	1,3	3,7	3,8	3,5	70
12,0	1,5	4,0	4,1	3,9	75
13,0	1,8	4,3	4,5	4,2	81
14,0	2,0	4,7	4,8	4,5	87
15,0	2,3	5,0	5,1	4,9	92
16,0	2,6	5,3	5,5	5,2	99
16,2	2,7	5,4	5,6	5,3	100

Volumenstrom [m³/h]	Druckverlust [bar]	Einzelvolumenströme [m³/h]			Drehzahl Pumpe [%]
		1	2	3	
1,0	0,2	0,3	0,4	0,3	25
2,0	0,3	0,6	0,7	0,6	28
3,0	0,4	1,0	1,1	0,9	33
4,0	0,5	1,3	1,4	1,3	39
5,0	0,7	1,6	1,7	1,6	46
6,0	1,0	2,0	2,1	1,9	54
7,0	1,3	2,3	2,4	2,3	62
8,0	1,6	2,6	2,8	2,6	70
9,0	2,0	3,0	3,1	2,9	77
10,0	2,4	3,3	3,5	3,2	85
11,0	2,9	3,7	3,8	3,5	93
11,8	3,4	3,9	4,1	3,8	100

Abbildung 101 und Abbildung 102 zeigen die aufgenommenen Kennlinien der Pumpe bei der jeweils eingesetzten Armatur (Wertetabellen s. Tabelle 33 und 34). Grundsätzlich sind die Einzelvolumenströme der Reaktoren bei voller Öffnung der Scheibenventile im Vorlauf fast identisch.

Bei Einsatz der Sprühkugel ist ab 11 m³/h akustisch kein Unterschied mehr festzustellen, was bedeutet, dass der Volumenstrom ausreicht, um alle Flächen benetzen zu können. Der Maximalvolumenstrom liegt bei Verwendung dieses Pumpentyps bei 16,2 m³/h. Der Energieeintrag in das System ist bei Verwendung des Schwallreinigers deutlich höher als bei der Sprühkugel, was zu einem maximal erzeugbaren Volumenstrom von 11,8 m³/h führt. Durch den höheren Druck ergibt sich tendenziell eine bessere Reinigungsleistung, ein Effekt, der für die Desinfektion bei den späteren Riboflavin- (aseptische Reinigung) und Mikrobiologie (Desinfektion) -Versuchen genauer untersucht wird.

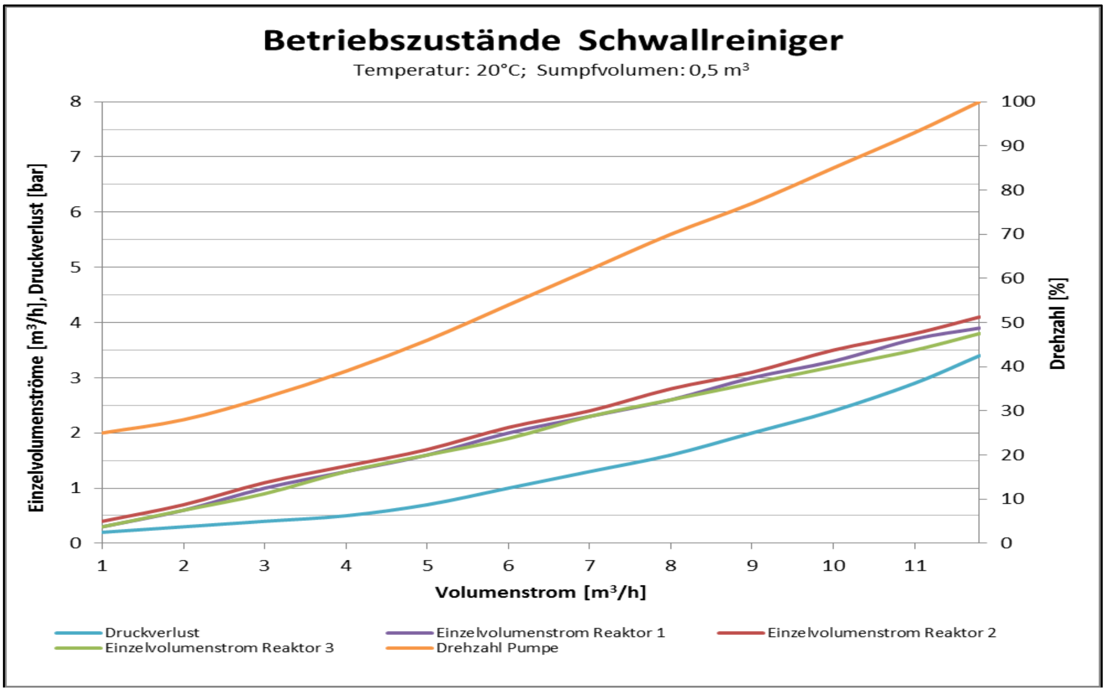


Abbildung 102: Betriebszustände Schwallreiniger

Aufgrund der Ergebnisse und der vom Hersteller mindestens verlangten 11,8 m³/h wird ein Volumenstrom von 12 m³/h bei einem Druckverlust von 1,5 bar für die Sprühkugel ausgewählt, während für den Schwallreiniger ein Volumenstrom von 11 m³/h bei einem Druckverlust von 2,8 bar gewählt wird.

Energetische Betrachtung der Reinigungsarmaturen

Auf Basis dieser Erkenntnisse soll die jeweils benötigte Energie der Pumpe an den Betriebspunkten miteinander verglichen werden. Für den energetischen Vergleich ist in Abbildung 103 der Volumenstrom in Abhängigkeit der Pumpendrehzahl aufgetragen. Darin ist zu erkennen, dass der höhere Druckverlust beim Betrieb mit dem Schwallreiniger generell höhere Drehzahlen der Pumpe bedingt und damit mehr Energie verbraucht wird. Der Leistungsbedarf der Kreiselpumpe steigt dabei näherungsweise mit der dritten Potenz der Drehzahl an ($P \sim n^3$). (Grote, et al., 2007)

Der Arbeitspunkt der Sprühkugel (12 m³/h; 1,5 bar; Drehzahl: n_{SK} = 2043,3 min^{-1}) und des Schwallreinigers (11 m³/h; 2,8 bar; Drehzahl: n_{SR} = 2189,25 min^{-1}) werden nun energetisch direkt miteinander verglichen. In nachstehender Berechnung wird das Verhältnis der Leistungsaufnahme der Pumpe bei Betrieb der Sprühkugel (P_{SK}) mit der Leistungsaufnahme bei Betrieb des Schwallreinigers (P_{SR}) dargestellt.

$$\frac{P_{SR}}{P_{SK}} = \left(\frac{n_{SR}}{n_{SK}}\right)^3 = \left(\frac{2189{,}25}{2043{,}3}\right)^3 \approx 1{,}23 \qquad \text{Gleichung 106}$$

Der Energiebedarf des Schwallreinigers liegt somit um etwa 23% höher als der Energiebedarf der Sprühkugel. Diese Berechnung gilt natürlich nur für den Einsatz des beschriebenen Pumpentyps.

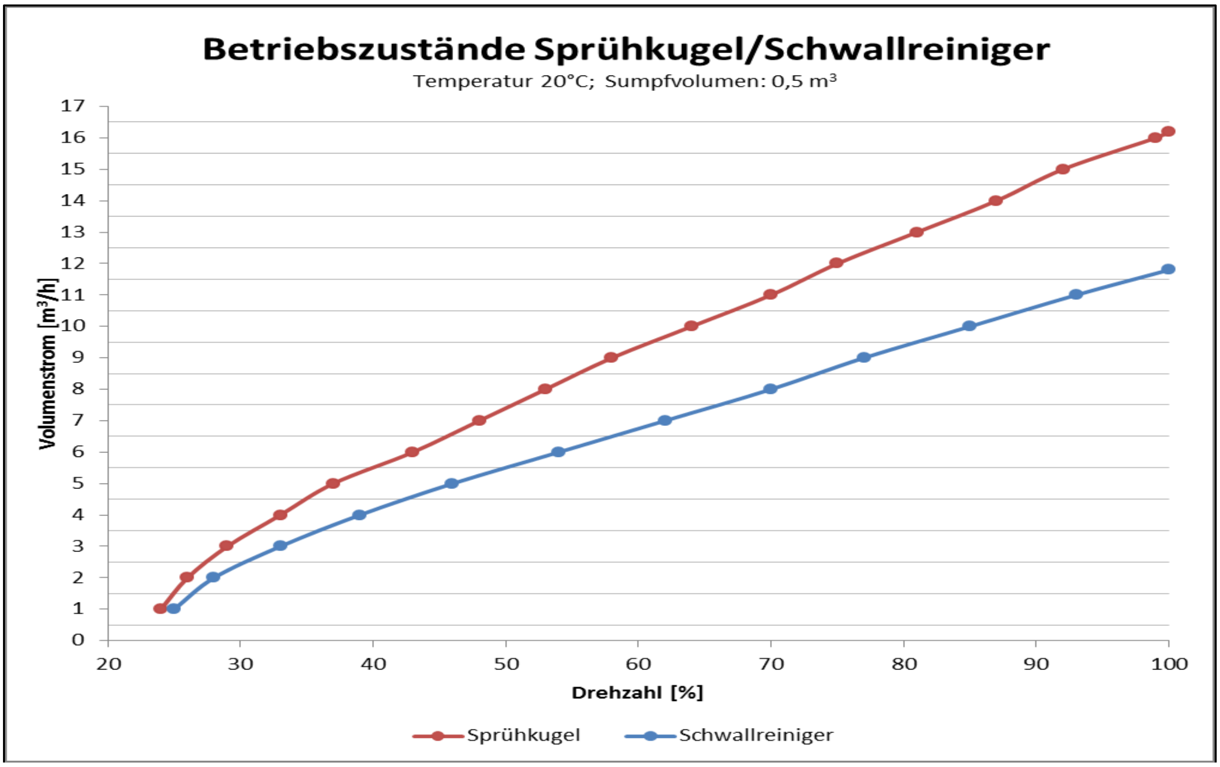


Abbildung 103: Vergleich Betriebszustände Sprühkugel und Schwallreiniger

Riboflavintest und Ermittlung der Penetration

Der der Betriebspunktfestlegung folgende Riboflavintest soll einerseits Aufschluss über die Qualität der Oberflächenreinigung geben, andererseits das Auffinden von nicht erreichbaren Stellen im Tank ermöglichen. Mit den Ergebnissen können hygienische Schwachstellen und die Reinigungsleistung der beiden Armaturen ermittelt und gegenübergestellt werden. Alle Versuche mit Riboflavin wurden mit Schrobenhausener Leitungswasser und ohne den Zusatz von Reinigungsmitteln bzw. Ozoneintrag ausgeführt.

Die ersten Riboflavintests werden im Kreislauf mit Einsatz der Sprühkugel mit 12 m³/h und 200 l Sumpfprodukt durchgeführt. Da aber bei diesen Versuchen keinerlei Fluoreszenz sichtbar war, wurden für die anschließende Testreihe immer geringere Volumenströme und eine Reinigungsdauer von lediglich 60 Sekunden im Durchlauf gewählt, um brauchbare Messergebnisse zu erhalten.

Jede Testreihe wurde nach folgendem Schema ausgeführt:

I. Ansetzen der Testlösung
II. Durchspülen des Tanks
III. Aufbringen der Testlösung im Sumpf und einem Teil des Zylinderbereichs (siehe Abbildung 104)
IV. Durchführung des jeweiligen Reinigungsprozesses
V. Kontrolle der zu prüfenden Oberflächen auf erkennbare Fluoreszenz durch Sichtprüfung mittels UV-Lampe

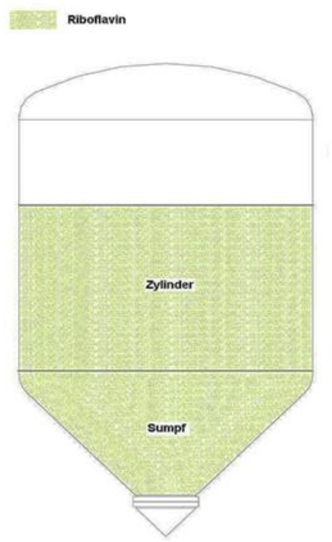


Abbildung 104: Benetzungsschema Riboflavin

Wie in Tabelle 35 dargestellt, ist bei der ersten Testreihe (ohne HEC) nur bei geringen Volumenströmen eine Fluoreszenz festzustellen. Deshalb wird eine zweite Testreihe (mit HEC) durchgeführt und ein für die CIP-Reinigung üblicher Volumenstrom von 11 m³/h ausgewählt.

Aufgrund der deutlichen Fluoreszenz beim ersten Reinigungsdurchgang mit 60 Sekunden, wird der Parameter Reinigungszeit für den zweiten Durchgang auf 5 min. erhöht. Da bei diesem für die CIP-Reinigung vergleichbar kurzen Reinigungsmodus bei beiden Armaturen keinerlei Fluoreszenz festgestellt werden kann, wird auf weitere Versuche verzichtet.

Tabelle 35: Übersicht Reinigungsresultat bei Sprühkugel und Schwallreiniger

		Riboflavintest mit Sprühkugel und Schwallreiniger			
Reinigungsmodus		Sprühkugel		Schwallreiniger	
Volumenstrom	Reinigungsauer	Sumpf	Zylinder	Sumpf	Zylinder
~ 1-1,5 m³/h	60 Sekunden	leicht sichtbare Fluoreszenz	keine sichtbare Fluoreszenz	sichtbare Fluoreszenz	leicht sichtbare Fluoreszenz
~ 2,5 m³/h	60 Sekunden	keine sichtbare Fluoreszenz	keine sichtbare Fluoreszenz	leicht sichtbare Fluoreszenz	leicht sichtbare Fluoreszenz
~ 4 m³/h	60 Sekunden	keine sichtbare Fluoreszenz	keine sichtbare Fluoreszenz	leicht sichtbare Fluoreszenz	keine sichtbare Fluoreszenz
~ 5 m³/h	60 Sekunden	keine sichtbare Fluoreszenz	keine sichtbare Fluoreszenz	keine sichtbare Fluoreszenz	keine sichtbare Fluoreszenz
~ 11 m³/h	60 Sekunden	keine sichtbare Fluoreszenz	keine sichtbare Fluoreszenz	keine sichtbare Fluoreszenz	keine sichtbare Fluoreszenz
		mit HEC			
~ 11 m³/h	60 Sekunden	sichtbare Fluoreszenz	sichtbare Fluoreszenz	sichtbare Fluoreszenz	sichtbare Fluoreszenz
~ 11 m³/h	5 Minuten	keine sichtbare Fluoreszenz	keine sichtbare Fluoreszenz	keine sichtbare Fluoreszenz	keine sichtbare Fluoreszenz

Ozoneinbringungsraten

Innerhalb dieser Versuchsreihe sollen die Ozoneinbringungsraten der Sprühkugel und des Schwallreinigers bei 240 A ermittelt und miteinander verglichen werden. Das Sumpfvolumen beträgt 500 Liter und wird wiederum im Kreislauf gepumpt. Die Ergebnisse des Versuchs sind in Abbildung 105 dargestellt.

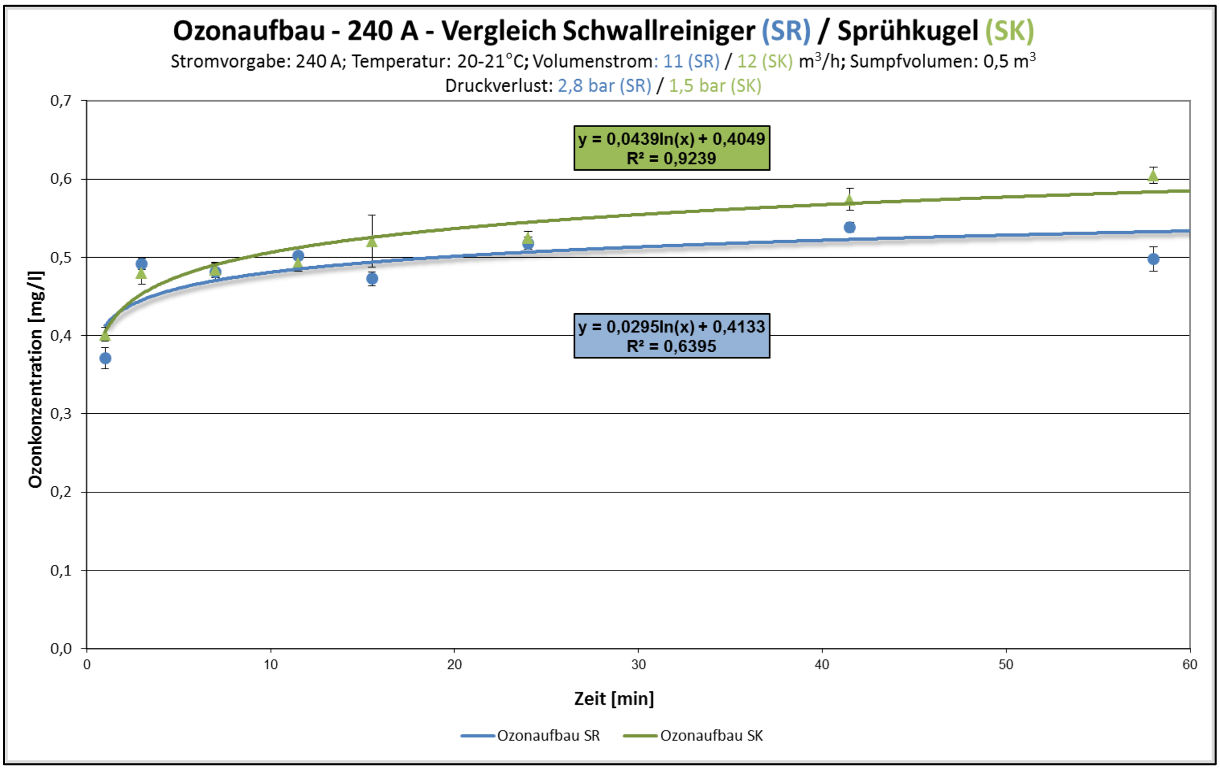


Abbildung 105: Vergleich Ozonaufbau bei Sprühkugel und Schwallreiniger bei 240 A

Die logarithmische Ozonkonzentrationskurve der Sprühkugel liegt bis auf den Prozessbeginn über der des Schwallreinigers, was bedeutet, dass die Ozoneinbringungsrate der Sprühkugel höher ist als die des Schwallreinigers. Die Ozonwerte bei Betrieb mit dem Schwallreiniger (R^2 = 0,6395) streuen stärker als die Werte bei Betrieb mit der Sprühkugel (R^2 = 0,9239). Auch bei einer Wiederholung des Versuchs wurde eine deutliche Abweichung vom ursprünglichen Modell des logarithmischen Ozonaufbaus festgestellt, weswegen ein Vergleich der Ozoneinbringungsraten eher schwierig ist. Die Unterschiede der Modellfunktionen belaufen sich im Mittel auf 7 – 8 %, wobei eine Schwankungsbreite von 0,3 – 9,5 % besteht.

4.4.3 Mikrobiologische Untersuchungen

Komponenten und Versuche im Labormaßstab

Konstruktion Metallplättchenaufnahme für die Überströmungsversuche

Die im Folgenden konstruierte Metallplättchenaufnahme dient zur Nachahmung einer Tankdesinfektion, wobei kleine Metallplättchen mit Keimsuspension beimpft werden und – in der Aufnahme liegend – von ozonbeladenem Wasser überspült werden.

Für die Wirkung von Ozon auf Oberflächen ist entscheidend, ob die Reaktionen massentransports- oder diffusionsabhängig sind. Da die Diffusion von Gasen in Flüssigkeiten im Allgemeinen als sehr langsam einzustufen ist (Diffusionsgeschwindigkeiten von wenigen

mm pro h, s. 2.4.1 (Burton, 2002)), sollte die Strömungsgeschwindigkeit in einem Bereich liegen, der Turbulenzen und damit den Massentransport begünstigt. Am Beispiel eines Tanks mit einem Durchmesser von 5,4 m, der durch einen diskontinuierlichen Desinfektionsmittelstrom von 16 m^3/h mit einer Dünnschicht von ca. 1,0 mm (Benetzungsfaktor F_B liegt je nach Rauigkeit zwischen 0,8 und 1,2 l/m^2, als Berechnungsgrundlage für die Fließgeschwindigkeit dient ein Standard-Brauereitank) benetzt wird, ergeben sich für den Bau der in Abbildung 106 dargestellten Aufnahme folgende Überlegungen: (Günsel, et al., 1998)

- Strömungsgeschwindigkeiten an Tankwandungen bewegen sich in der realen CIP-Desinfektion um 0,655 m/s ($v = \frac{\dot{V}}{A}$, $A = A_{5400mm} - A_{5399mm}$), was als Ausgangspunkt für die Laboruntersuchungen gewählt werden sollte
- Um bei einem Volumenstrom der Testanlage von 4 l/min bleiben zu können, ergibt sich etwa eine zu durchströmende Fläche von 102 mm^2
- Die Überlegung zur Realisierung dieser definierten Strömungsbedingungen ist, ein Zwischenstück für den Rücklauf der Laboranlage zu bauen, das einfach demontierbar ist
- Die Einführung (der „Schlitten“) ist bündig zu einer zu durchströmenden Fläche von ca. 102 mm^2 und hält diese ein
- Durch Einkerbungen im Vollmaterial des Schlittens können mit Mikroorganismen beschickte Metallplättchen wiederum vollkommen bündig eingepasst werden; diese Arbeiten sind mittels (abgeflammter) Pinzette und Nadel absolut steril durchführbar

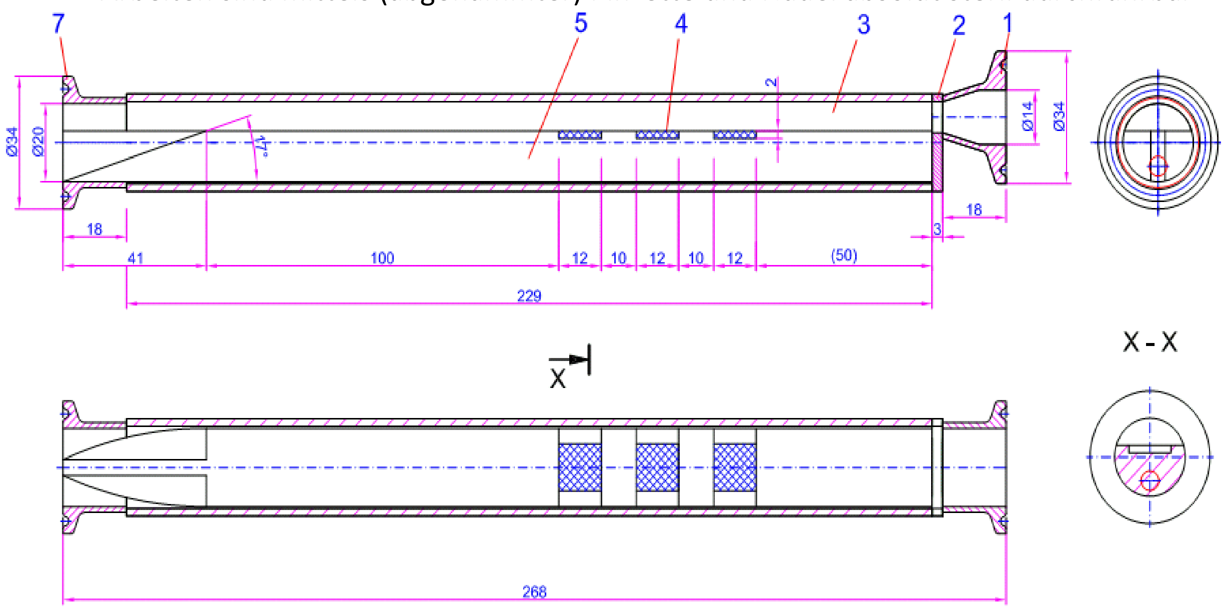


Abbildung 106: Aufnahme für die Überströmungsversuche

Für die Beschickung mit Mikroorganismen wurden Metallplättchen aus V_4A (1.4404 bzw. 316L) der Stärke 2 mm verwendet. Bei einer Kantenlänge von 11,8 mm ergibt sich eine Fläche von 139,24 mm^2 oder 1,3924 cm^2. Beim Auftragen der Keimsuspensionen zur Antrocknung werden pro Plättchen 0,1 ml kreisförmig verteilt, was zu einem Tropfendurchmesser von gut 11 mm führt. Dies entspricht wiederum einer Fläche von ca. 1 cm^2, was die Umrechnung auf KBE/cm^2 erleichtert (s. Abbildung 107).

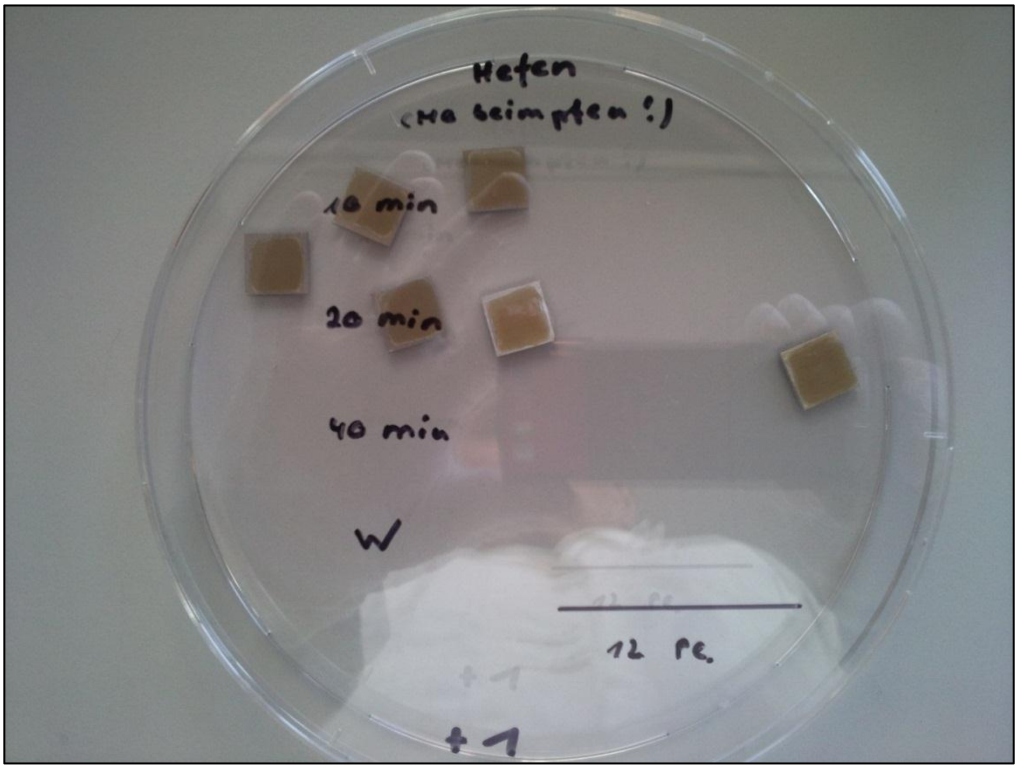


Abbildung 107: Beschickte Metallplättchen für die Überströmungsversuche

Zusätzlich sind Oberflächenrauhigkeitsmessungen von den am Lehrstuhl für mikrobielle Ökologie eingesetzten Plättchen notwendig, um die Praxiskonformität der Untersuchungen zu bestätigen. Die übliche in der Industrie eingesetzte Oberflächengüte hinsichtlich der Rauigkeit ist R_a 0,8, was eine maximale mittlere Oberflächenrauigkeit von 0,8 µm bedeutet und bei der Oberflächengüte „walzblank 3c“ im Regelfall eingehalten wird.

Unter der Prämisse einer mittleren Oberflächenrauigkeit von ≤ 0,8 µm kann die Messung der Plättchen in der Oberflächengüte „walzblank 3c“ als Bestätigung gewertet werden (s. Abbildung 108). Im Durchschnitt erzielt die „Musterwandung“ die geforderte Oberflächengüte, was die Realitätsnähe der Versuche unter Beweis stellt. Die Messungen wurden jeweils 10fach pro Plättchen durchgeführt, gemittelt und mit den zugehörigen Konfidenzintervallen versehen. Die Mittelung von R_a über die gesamte Stichprobe der 20 Plättchen (s. durchgezogene horizontale Linien) dient der Übersichtlichkeit in Bezug auf die Forderung einer maximalen Oberflächenrauigkeit.

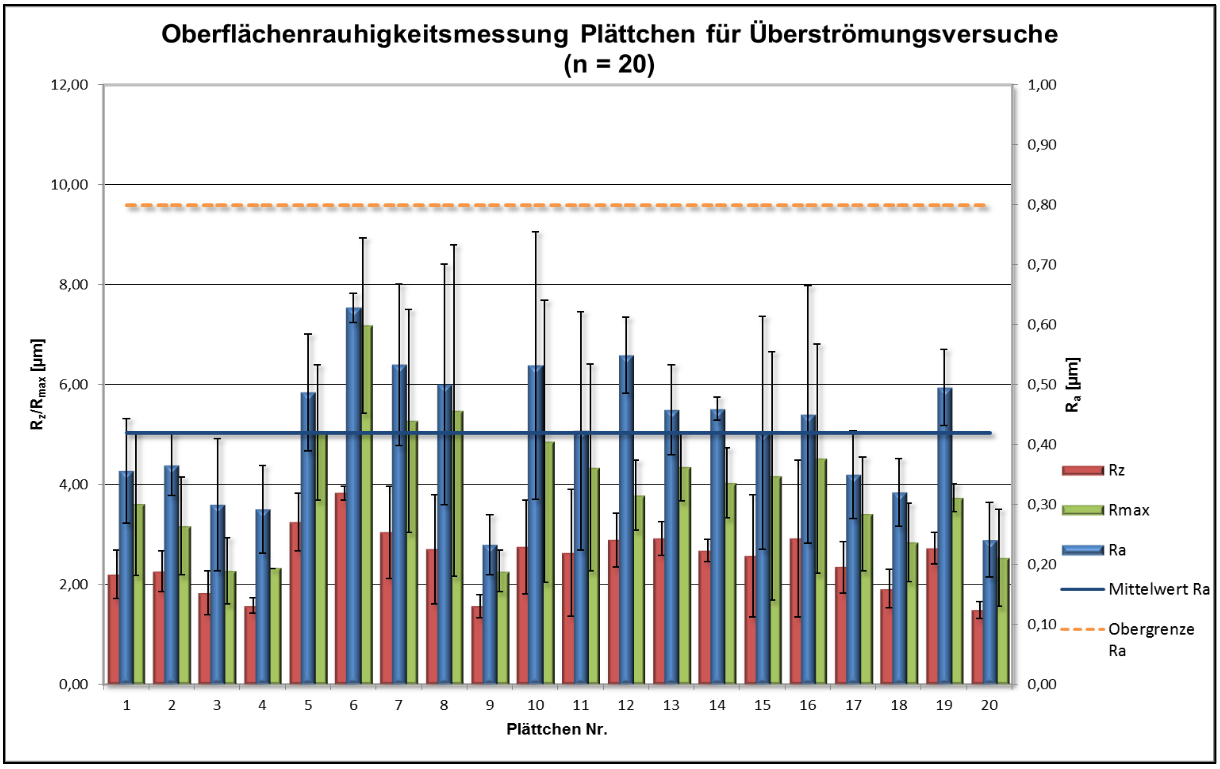


Abbildung 108: Oberflächenrauigkeit der Plättchen für die Überströmungsversuche am Lehrstuhl für mikrobielle Ökologie

Konstruktion eines Miniaturtanks für die Oberflächendesinfektion

Ebenfalls am Beispiel des oben bereits erwähnten Brauereitanks, ergeben sich für den Bau eines labortauglichen downscales eines ZKG´s (zylindrokonischer Gärtank) folgende Überlegungen:

- Die Strömungsgeschwindigkeit in der Realität beträgt ca. 0,655 m/s; diese Geschwindigkeit sollte ebenso als Ausgangspunkt für die Mikrobiologieuntersuchungen am Labortank gewählt werden
- Um bei einem Volumenstrom der Testanlage von 4 l/min bleiben zu können, sollte wiederum etwa eine zu durchströmende Fläche von 102 mm^2 angestrebt werden
- Material der Tankwandung: V_4A der Stärke 2 mm
- Damit wird die Vorgabe der realen Tankdesinfektion bestmöglich eingehalten (Variation des Durchmessers sorgt wiederum für Volumenänderungen, die an anderer Stelle nicht kompensiert werden können)
- Beimpfungen können nach Demontage des oberen Flansches durchgeführt werden
- Die Implementierung im Kreislaufsystem wird wiederum über Tri-Clampanschlüsse durchgeführt
- Als Pufferbehältnis (der Tanksumpf reicht aufgrund der Thrombenbildung nicht für den Kreislaufbetrieb aus) diente eine 1l-Glasflasche
- Aus- und Einlässe des Tanks DN10 (Hauptnennweite der Laboranlage)
- Minitaturspühkugel zur effizienten Benetzung der Oberflächen (realitätsnah, gewöhnliches Verhältnis Perforation zu Gesamtoberfläche)
- Be- und Entlüftungsventil mit beidseitig wirkendem Filtermaterial (Über- und Unterdruckschutz)
- Auslegung eines 5l-Labor-ZKG´s:

- $V_{ges} = 5\,l = r^2\,\pi\,(H + \frac{1}{3}h_k)$
- $h = 1{,}73\,r\;(Konuswinkel\;60°);\;H = 6\,r$
- $\Rightarrow r = 62{,}5\,mm \Rightarrow DN125$
- $H = 375\,mm;\;h_k = 103\,mm\,(wg.\;Anschluss\;D_N\;10);\;H^{\times} = 450\,mm\,(Bruttovolumen)$ (Vogelpohl, et al., 2006)
- Folgende Konstruktion trug dem Rechnung:

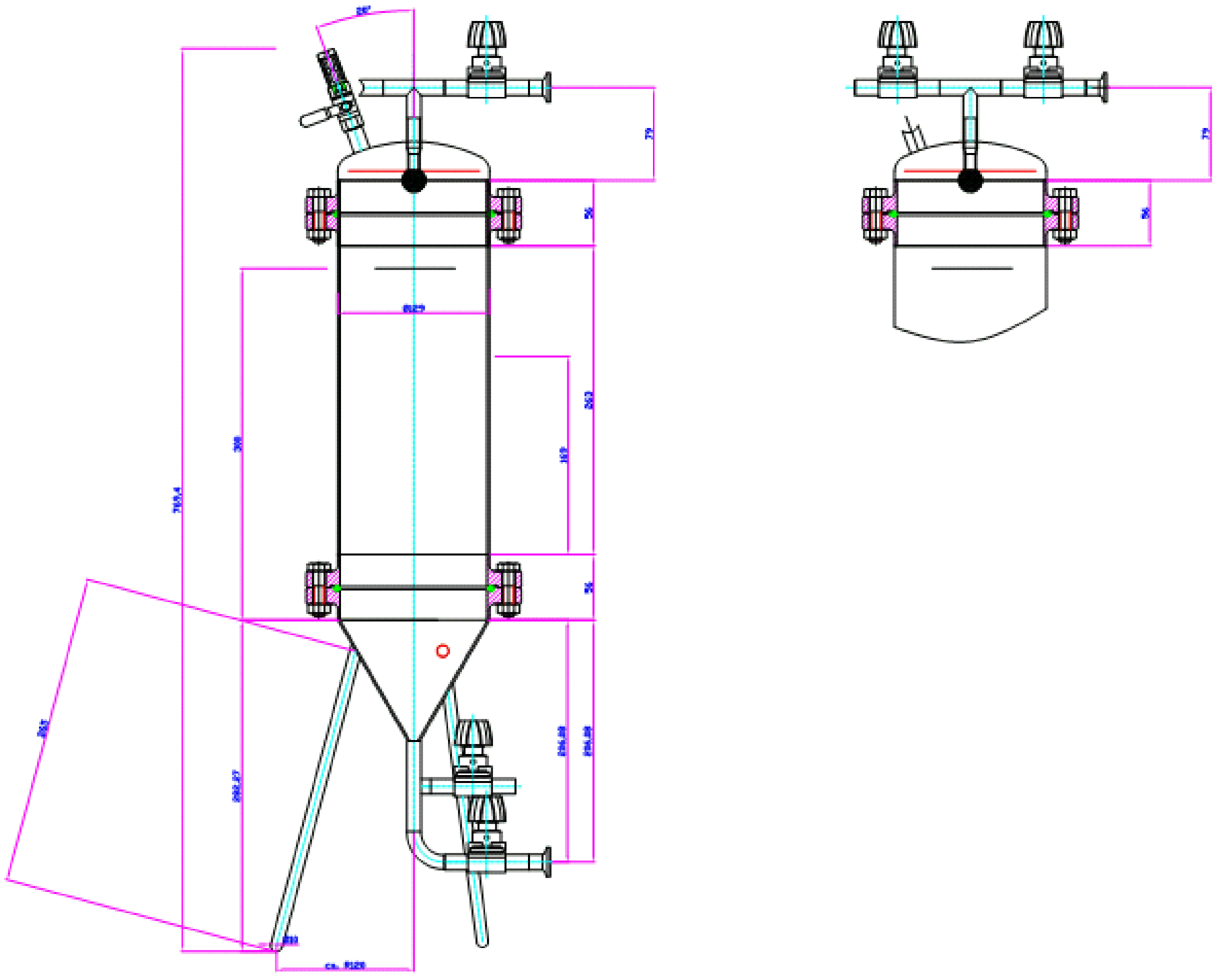


Abbildung 109: Labortank für die OF-Desi-Versuche (auf dem rechten Bild eine Ausschnittszeichnung der oberen Ventilanordnung)

Bei einem Durchmesser von 125 mm, einer Zargenlänge von 375 mm und einer Konushöhe von 103 mm (Konuswinkel 60°) ergibt sich eine maximale Mantelinnenfläche von

$$M = 2\pi r h_{Zarge} + \pi r s = 2\pi r h_{Zarge} + \pi r\sqrt{h^2 + r^2} = 358129{,}4\,mm^2 = 3581{,}3\,cm^2 = 0{,}358\,m^2$$

Diese Mantelfläche ist entscheidend für das flächige Aufbringen von Keimsuspension als Vorbereitung für die Desinfektionsversuche. Bildet sich innerhalb des Versuchstanks ebenso ca. 1,0 mm starke Dünnschicht aus, ergibt dies eine zu durchströmende Fläche von ca. 196 mm^2, die mittlere Desinfektionsmittelgeschwindigkeit reduziert sich entsprechend auf ca. 0,340 m/s.

Durch die im Vor- und Rücklauf angebrachten Probenahmeventile ist eine Ozonmessung vor und nach dem Versprühen des ozonbeladenen Wassers durch die Sprühkugel möglich.

Versuche im Labormaßstab

Als Vorbereitung für und zur Abschätzung der benötigten Stromstärken bzw. Ozonexpositionen in den Praxisversuchen werden mit den beiden oben beschriebenen Versuchsaufbauten verschiedenartige Tests auf Laborebene durchgeführt. Sämtliche mikrobiologischen Untersuchungen in diesem Abschnitt wurden am Lehrstuhl für mikrobielle Ökologie in Weihenstephan durchgeführt, die Expertise der Keimisolierung, -aufzucht, -aufbringung, -einbringung und –trocknung liegt wie die Keimzahlbestimmung beim Personal des Lehrstuhls.

Alle nachstehenden Versuche wurden unter folgenden Parametern durchgeführt:

- Volumenstrom 4,0 l/min
- Stromstärken 2,5 (nur bei Tankdesinfektion) und 5,0 A
- Matrix Freisinger Stadtwasser mit ca. 620 µS/cm
- Verwendung von Validierungskeimen
  - Mobile Phase: Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Aspergillus niger, Saccharomyces cerevisiae
  - Angetrocknete Keime: Staphylococcos aureus, Aspergillus niger, Saccharomyces carlsbergensis (W 34/70)
  - Tankdesinfektion: Saccharomyces carlsbergensis (W 34/70)
- Höchstmögliche Keimzahl zu Beginn der Desinfektionsversuche zur Eruierung möglichst vieler MLK-Stufen (E. coli: ca. 1×10^{10} KBE/ml, S. cerevisiae: ca. 2×10^{9} KBE/ml, S. carlsbergensis: ca. 2×10^{9} KBE/ml, S. aureus: ca. 1×10^{9} KBE/ml, A. niger: ca. 2×10^{8} KBE/ml)
- Bestimmung einer Wiederfindung, um rein hydraulisch bedingte Ablösungen (z. B. bei den auf Metallplättchen angetrockneten Keimen) sichtbar zu machen und die Desinfektionsleistung nur an der Wirkung des Ozons festzumachen
- Homogenisierungsphasen vor Bestimmung der Wiederfindung (mind. eine Umwälzung des Puffervolumens)
- Probezug eines Aliquots, Abstoppen der Ozonwirkung mittels Stoppreagenz oder durch Vortexen / Entgasen
- Dreifachbestimmung der Keimzahl, bei den angetrockneten Keimen jeweils drei Metallplättchen
- Auftragung der erreichten Keimzahlreduktion gegen die Zeit
- Auf Konfidenzintervalle wird aufgrund der fehlenden „Schärfe“ mikrobiologischer Untersuchungen verzichtet, es wird nur der Mittelwert aus den auszählbaren Bestimmungen im Diagramm eingetragen
- Parallele Ozonmessungen
  - Z. T. nicht möglich aufgrund der Suspensionstrübung
  - Nicht aussagekräftig wegen hoher Streuung und Abreaktion der Hydroxylradikale und des Ozons
  - ➔ Bezug der Desinfektionswirkung auf die ins Medium eingebrachte Ladung

Als erste Versuchsreihe wird die Abtötungsrate der Validierungskeime unter definierten Versuchsbedingungen in einem Suspensionstest (s. 3.3.8 und Abbildung 110) eruiert. Nach der Einbringung der höchstmöglichen Keimzahl in die Suspension innerhalb von 60 Minuten Proben zu verschiedenen Zeitpunkten (1, 3, 5, 10, 15, 30 und 60 Minuten, meist 5 Zeitpunkte) gezogen und in einer Verdünnungsreihe die Keimzahl bestimmt.

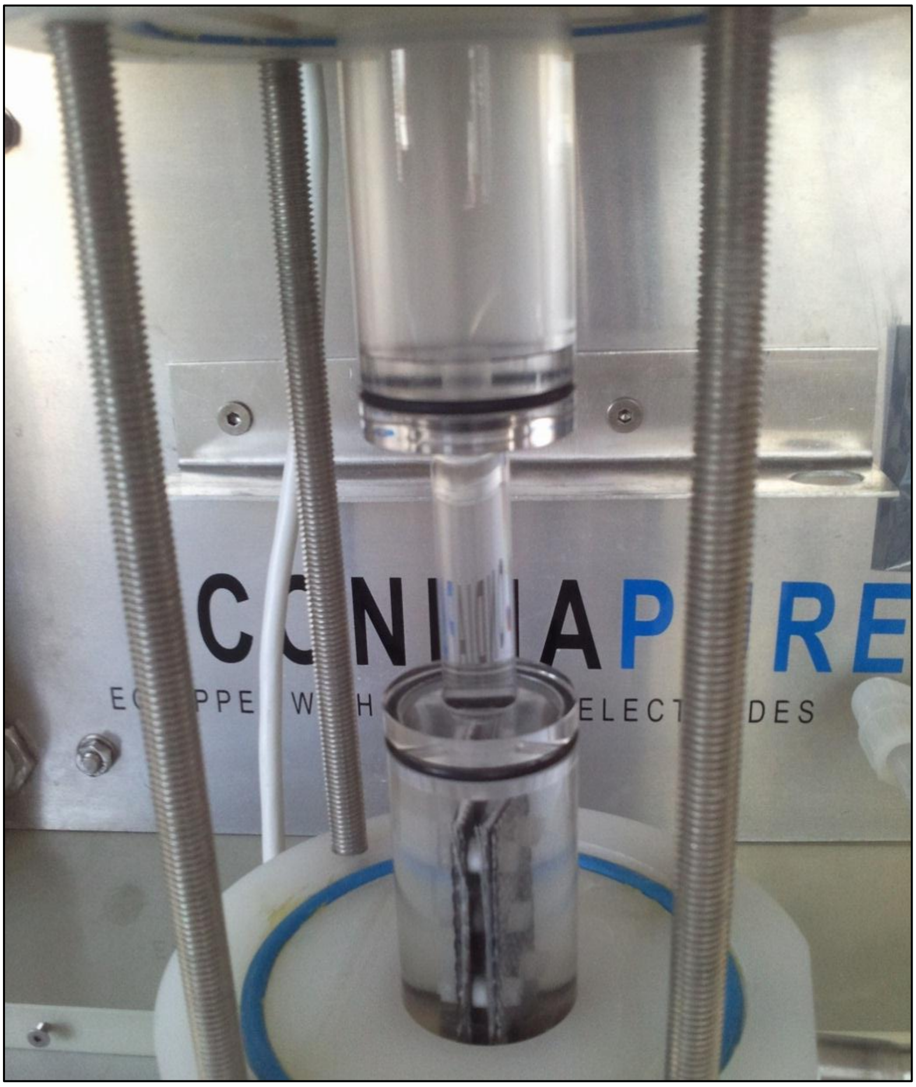


Abbildung 110: Suspensionstest E. coli im optisch zugänglichen Laborreaktor

In Abbildung 111 lässt sich deutlich erkennen, dass E. coli bereits nach sehr kurzer Zeit (3 Minuten) um 7 10er-Potenzen dezimiert wird. Die gleiche Desinfektionswirkung wird bei S. aureus nach 5 – 10 Minuten und bei S. cerevisiae nach 30 min. erreicht. Für die Abtötung von 4 log-Stufen der Schimmelpilze werden bereits 60 min. benötigt.

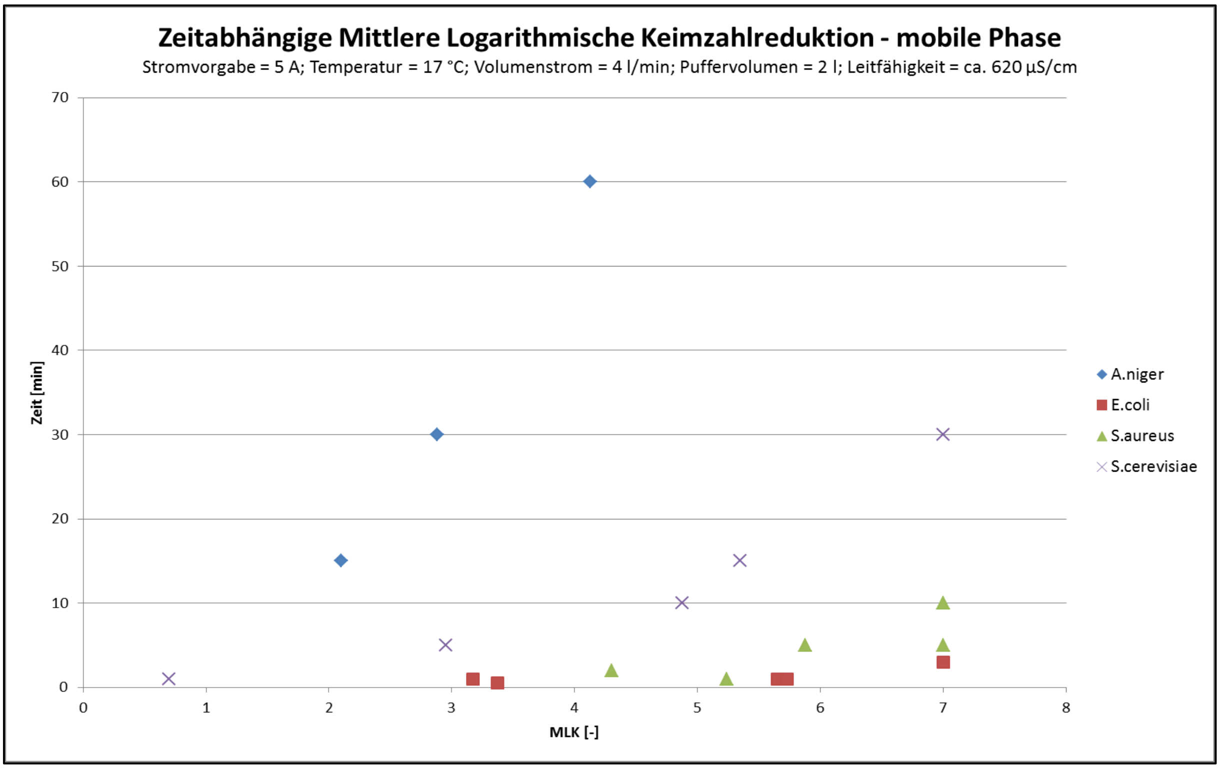


Abbildung 111: Zeitabhängige mittlere logarithmische Keimzahlreduktion – mobile Phase

Im Vergleich zur Desinfektion von suspendierten Keimen ändert sich die Verfahrensweise bei auf Trägermaterial aufgetragenen und angetrockneten Keimen. Zwar wird die Laboranlage immer noch mit dem gleichen Volumenstrom und identischen Puffervolumina, Wasserqualitäten und Stromstärken betrieben, jedoch wird keine Keimsuspension hergestellt, sondern je 1 ml auf Metallplättchen aufgetragen und über Nacht getrocknet. Die Wiederfindungsrate wird in diesem Fall zeitabhängig bestimmt und jeweils gegen die Keimzahlen der Plättchen nach den Desinfektionszyklen gerechnet; sie befindet sich in den Versuchen jedoch immer im Bereich von 70 – 100 % der aufgetragenen KBE. Wegen der fehlenden Möglichkeit einer Entnahme einiger Plättchen während der laufenden Desinfektion muss der Prozess zu den gewählten fünf Zeitstufen (1, 5, 10, 20 und 40 Minuten aufgrund der Normierung auf übliche Desinfektionszeiträume) abgebrochen werden, die Plättchen müssen entfernt werden und der Versuch beginnt von Neuem. Die Plättchen werden danach in 10 ml Ringerlösung eingelegt und in einem Ultraschallbad behandelt, um mit der üblichen Verdünnungsreihe weiterverfahren zu können. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 112 einzusehen.



Abbildung 112: Versuchsaufbau "angetrocknete Keime", Metallplättchenaufnahme im Rücklauf der Laboranlage

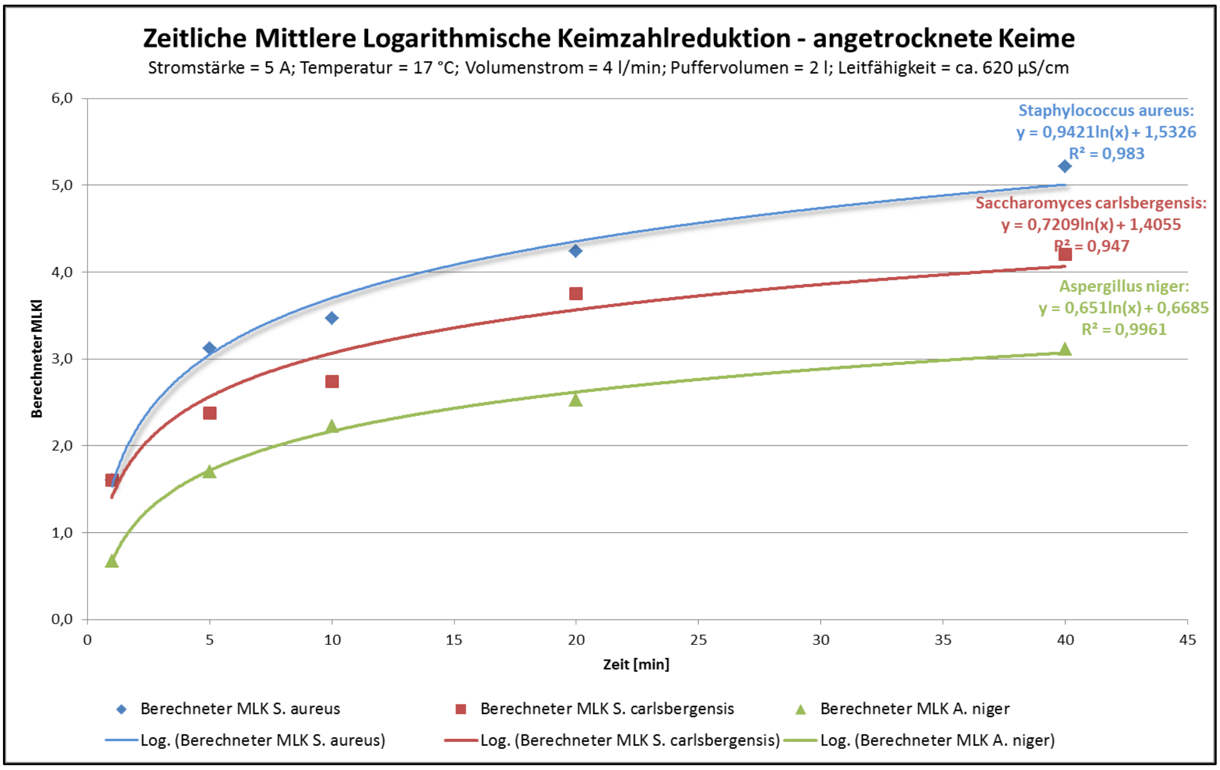


Abbildung 113: Zeitabhängige mittlere logarithmische Keimzahlreduktion - angetrocknete Keime

Bei angetrockneten Keimen werden innerhalb der 40 Minuten Desinfektionszeit keine 7 log-Stufen erreicht (s. Abbildung 113). Die Maxima sind beim S. aureus gut 5, beim S. carlsbergensis gut 4 und beim A. niger gut 3 log-Stufen. Die logarithmischen Modellfunktionen erscheinen als trivial und lassen bereits rein optisch eine gute Einordnung der Mikroorganismen nach deren Ozonresistenz zu.

Für die Tankdesinfektionsversuche im Labormaßstab wird der eigens konstruierte Miniaturtank verwendet, die Keime werden in sog. Laufspuren auf der gesamten Mantelinnenfläche aufgetragen. 1 ml ergibt bei jeder Tankbeimpfung 20 Laufspuren á ~ 300 mm Länge und ~ 3 mm Breite (Gesamtfläche von 180 cm^2). Bei einer Keimzahl von ca. 2 x 10^9 KBE/ml resultiert eine Oberflächenkeimzahl von ca. 1,1 x 10^7 KBE/cm^2, eine durchaus ernstzunehmende Verkeimung, die in der Lebensmittelindustrie zwangsläufig als produktschädigend eingestuft wird. Diese werden ebenfalls über Nacht angetrocknet.

Die Wiederfindungsrate wird bei diesem Versuch wiederum nur vor der Desinfektion bestimmt. In Anlehnung an die Stufenkontrolle bzw. mikrobiologische Kontrolle in einer Brauerei werden zu ausgewählten Zeitpunkten (5, 10, 20 und 40 Minuten wiederum aufgrund der Normierung auf übliche Desinfektionszeiträume) Rinswasserproben entnommen, die anhand der üblichen Verdünnungsreihe weiterbehandelt werden. Auf die Oberflächenverkeimung wird in den Laborversuchen mangels Überprüfungsmöglichkeit und validierter bzw. skalierter Messmethodik nicht eingegangen. Hierfür wird in der Praxisphase die Messung mittels ATP-Test etabliert. Aus der Gegenrechnung theoretisch aufgebrachte Keime zu Wiederfindung lässt sich ableiten, dass ca. 50 % der Keime, die auf der Oberfläche angetrocknet sind, durch die Wirkung der Sprühkugel abgelöst werden. Diese Betrachtung gilt jedoch nur für den Zeitraum ohne Ozon als zusätzlichen ablösungsbedingenden Faktor.

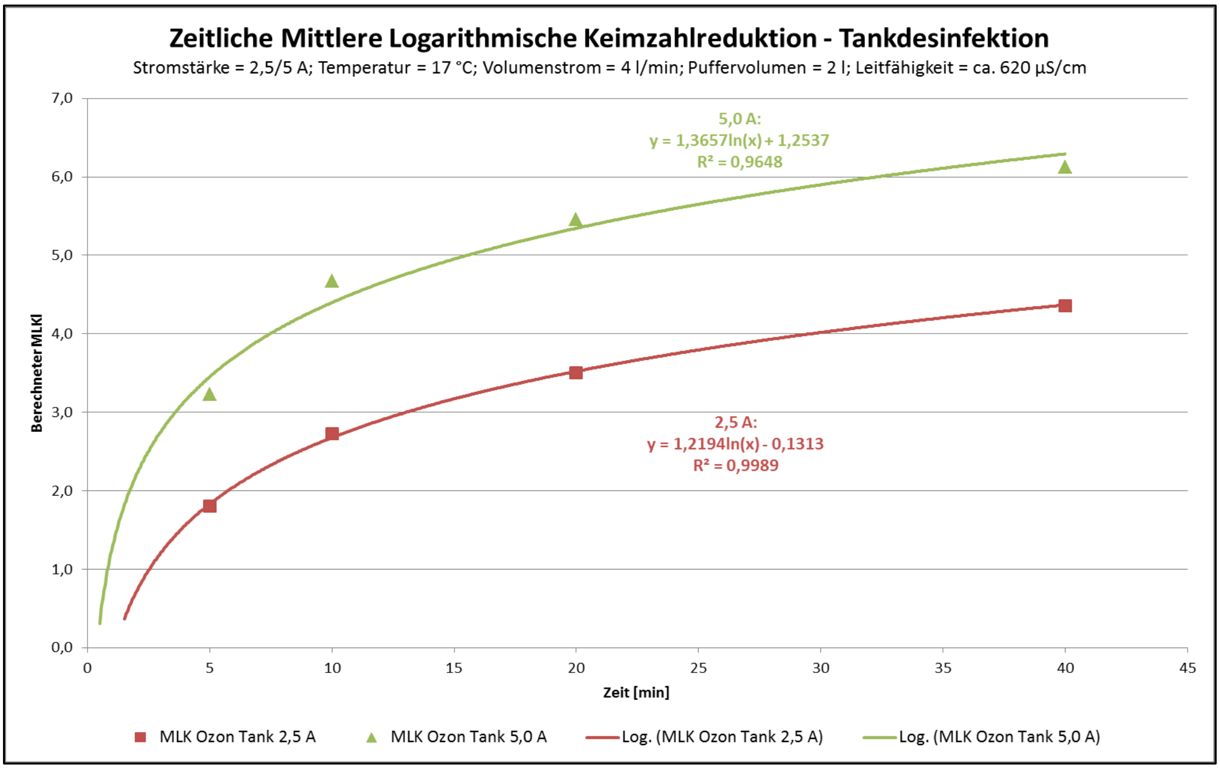


Abbildung 114: Zeitliche mittlere logarithmische Keimzahlreduktion - Tankdesinfektion

Deutlich zu erkennen sind die Unterschiede zwischen der Desinfektionswirkung bei 2,5 und bei 5,0 A. Während bei der geringeren Stromstärke nur gut 4 log-Stufen erreicht werden, ist

es mit 5,0 A und der entsprechenden Ladung von 3,33 Ah bei 40 min. Desinfektion möglich, die Keimzahl um 6 10er-Potenzen zu erniedrigen.

Trotz der eher komplizierten Ozonanalytik bei den Suspensionsversuchen ist es bei der Tankdesinfektion möglich, mittels der Vorgehensweise aus 3.4 aus den Ozonkonzentrationskurven des Tankein- und –auslaufs die jeweilige Ozonexposition zu berechnen und so einen Vergleich zu haben, inwiefern Ozon zwischen diesen beiden Positionen verbraucht bzw. ausgegast wird. Wegen der Nutzung der Modellfunktionen der Ozonmessungen entfallen wiederum die Konfidenzintervalle. Dieser Versuch ist von der Chronologie her vor den Versuchen aus 4.4.1 einzuordnen.

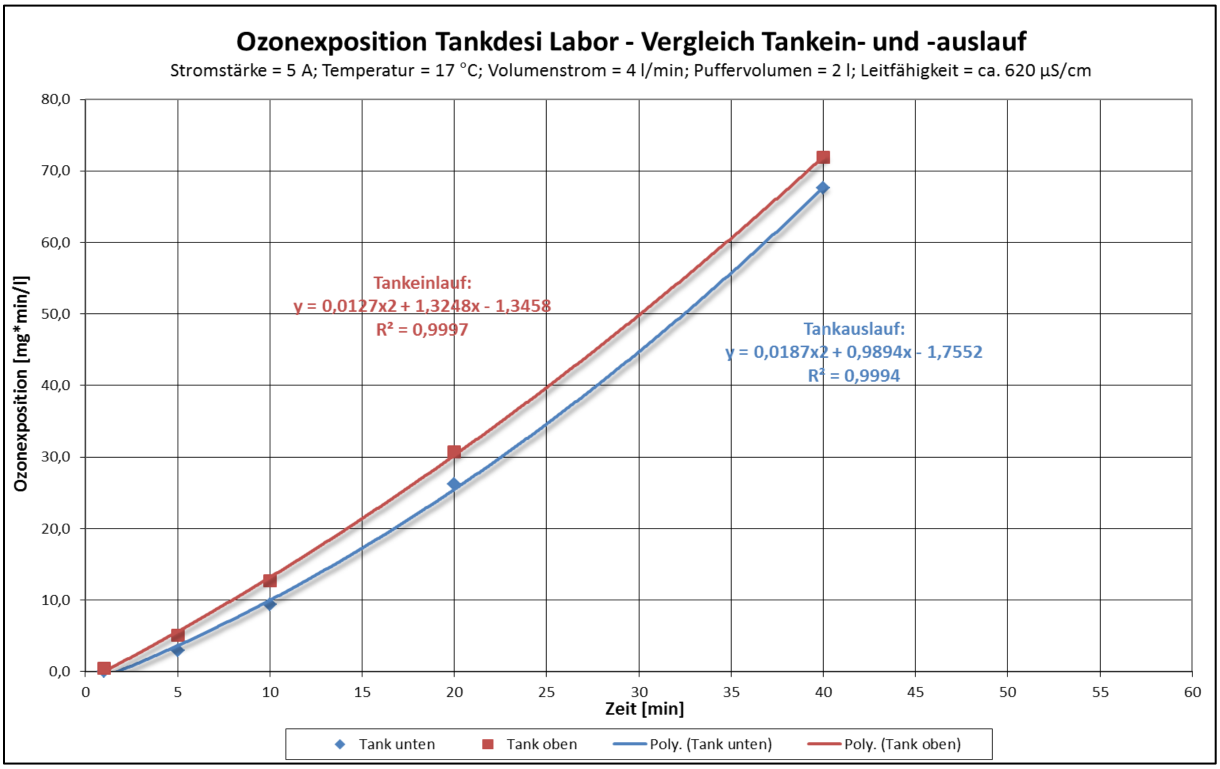


Abbildung 115: Vergleich Ozonexposition am Tankein- und -auslauf in einem Laborversuch mit 5,0 A

Aus obiger Abbildung geht hervor, dass die Ozonexpositionen für Tankein- und –auslauf nur geringfügig divergieren. Die Exposition am Tankauslauf ist ab der zehnten Minute der Desinfektion konsequent ca. 5 mg*min/l niedriger als am Einlauf.

Abgleich ATP-Test und Standardmikrobiologie

Der in 3.3.6 dargestellte Test zum Nachweis hygienischer Verunreinigungen auf Oberflächen bzw. Verkeimungen von Flüssigproben durch die quantitative Bestimmung von intra- und extrazellulärem ATP muss laut Herstellerangaben vor der Validierung eines Prozesses bzw. vor der sicheren Nutzung eine Korrelation zu einer validen mikrobiologischen Messmethode erstellt werden. Aufgrund einer immensen Anzahl von mittels Nachweis auf Nähragar bestimmten und verlässlichen Keimzahlen und parallel dazu durchgeführten ATP-Messungen in Rinswässern lässt sich das Verhältnis von KBE (Kolonie-bildende Einheit) und rlu (relative light units) darstellen. Insgesamt wurden 384 Keimzahlen bestimmt, von denen ca. 250 auswertbar waren und in das Diagramm (s. Abbildung 116) einfließen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird die x-Achse auf maximal 3500 rlu beschränkt, weswegen wiederum nur ca. 150 Wertepaare dargestellt sind.

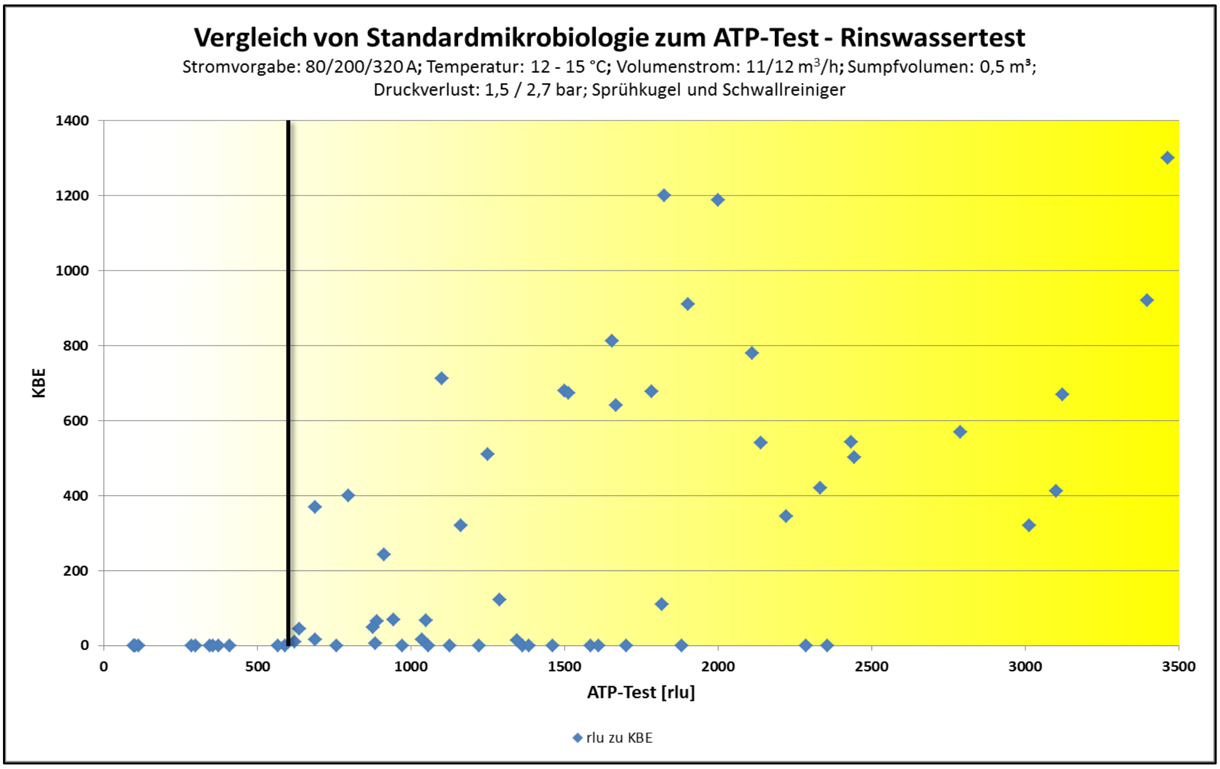


Abbildung 116: Abgleich ATP und Standardmikrobiologie

Die obige Gegenüberstellung lässt die Feststellung zu, dass zwar relativ viele Werte mit einem positiven Befund anhand der ATP-Methode und keinem feststellbaren standardmikrobiologischen Befund existieren, jedoch keine KBE unter einer Schwelle von 600 cfu festgestellt werden können (auch bei den nicht dargestellten Wertepaaren wird die dargestellte Grenze nicht nach links überschritten).

Praxisversuche

Die im Labor gewonnenen Erkenntnisse werden im Folgenden bei den Versuchen im Praxismaßstab geprüft. Wiederum mit der Demonstrationsanlage wird versucht, den 22 m³-Tank nach einer Beschickung mit Mikroorganismen (20 ml á 2 x 10^9 KBE/ml) im Bereich des Mannlochs zu desinfizieren. Die Position dieser Verunreinigung wird deswegen ausgewählt, da in Abstimmung mit dem Personal des Lehrstuhls für mikrobielle Ökologie die Geometrie des Tanks auf eine verminderte Desinfektionsleistung gerade im Bereich der Mannlochöffnung schließen lässt. Der vorher gereinigte Tank wird mit eben erwähnter Keimsuspension (Saccharomyces carlsbergensis) beimpft, die über Nacht antrocknen kann. Am nächsten Tag wird nach einer 2minütigen Durchmischungsphase ohne Elektrolysestrom eine 40minütige Desinfektion durchgeführt, deren Parameter bis auf die Stromstärke (80 / 200 / 320 A) und die Reinigungsarmatur (Sprühkugel bzw. Schwallreiniger) nicht variiert werden. Der Volumenstrom orientiert sich an der Validierung der jeweiligen Reinigungsarmatur (11 bzw. 12 m³/h), was auch den Druckverlust bedingt (1,5 bzw. 2,7 bar). Das Sumpfvolumen ist auf 500 Liter festgelegt, die Temperaturen sind aufgrund der unterschiedlichen Bedingungen im Gärkeller der Brauerei nur auf einen Bereich von 12 – 15 °C einzugrenzen. Alle Versuche werden aus Kostengründen nur doppelt durchgeführt.

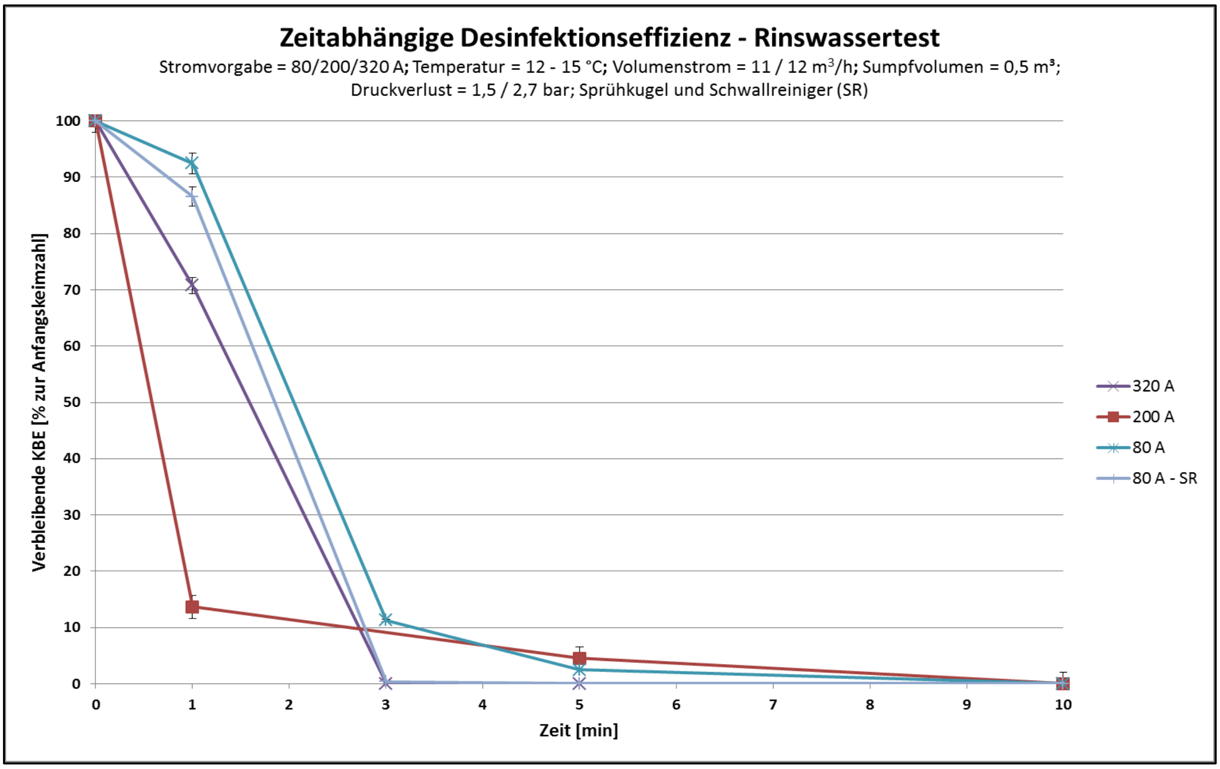


Abbildung 117: Zeitabhängige Desinfektionseffizienz (Rinswassertest)

Bei der Überprüfung des Rinswassers ergibt sich eine vollständige Desinfektion/Sterilisation bereits nach spätestens 10 min, unabhängig von Stromstärke und Reinigungsarmatur (s. Abbildung 117). Als effektivste Kombination erweist sich die Sprühkugel mit einer Stromstärke von 320 A, wobei der Schwallreiniger bereits bei 80 A sehr ähnliche Werte aufweist und ebenfalls nach 3 Minuten eine vollkommene Sterilität bewirkt. Die Ergebnisse niedrigerer Stromstärken unter Einsatz der Sprühkugel führen zu einem schlechteren Desinfektionsergebnis.

Parallel zu den Rinswassertests werden ATP-Tests der Oberfläche durchgeführt. Hierbei wird jeweils vor Beginn der Umpumpphase und nach der 40minütigen Desinfektionsphase Abstriche der Oberfläche auf deren ATP-Gehalt überprüft. Zur Sicherheit werden die Doppelbestimmungen als Einzelversuche betrachtet.

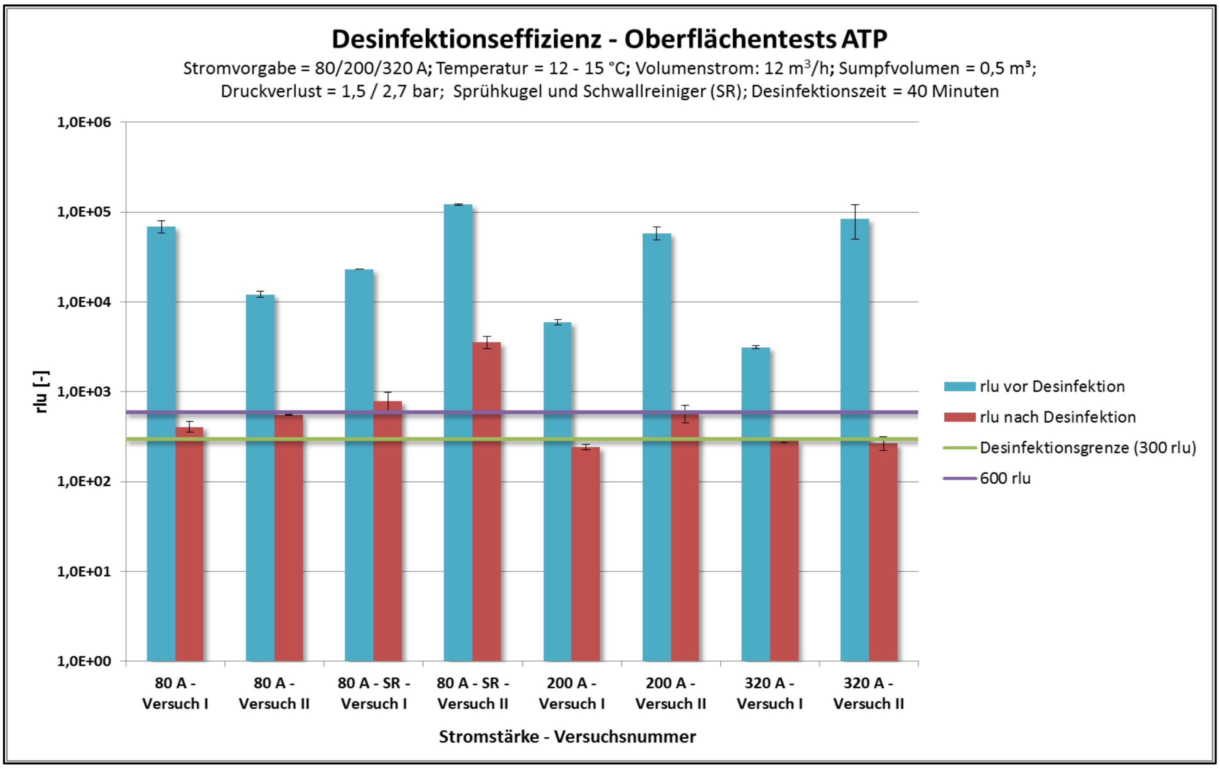


Abbildung 118: Desinfektionseffizienz Tankoberfläche

Bei der Überprüfung der Oberflächen ergeben sich deutliche Abweichungen zu den Rinswassertests. Die vorher festgelegte Desinfektionsgrenze von 300 rlu wird nur unter Anwendung der Sprühkugel und 320 A Elektrolysestrom erreicht. Selbst bei der Betrachtung der 600 rlu, unter denen gemäß 3.3.8 kein mikrobiologischer Befund mehr festgestellt werden kann, ist der Schwallreiniger nicht zur vollständigen Entkeimung geeignet. Die Sprühkugel unterschreitet selbst bei 80 A nach 40 Minuten die 600 rlu, der Schwallreiniger bleibt bei beiden Versuchen auch über diesem Wert.

4.4.4 Auswahlverfahren der Online-Sensorik

Im Folgenden wird das Auswahlverfahren der Online-Sensorik vorgestellt. Zunächst wird die Kalibrierung der Sensoren dargestellt und bewertet, bevor der Einfluss der Variation des Volumenstroms des Probeflusses durch die Durchflusszellen der Sensoren auf die Messergebnisse überprüft wird. Anschließend erfolgt die Ermittlung der Messgenauigkeit der Online-Sensorik im Durchfluss- und im Kreislaufbetrieb der Anlage durch Vergleich mit der Indigocarmin-Referenzmethode. Als abschließende Teilanalyse wird das Trägheitsverhalten der drei Ozonmessgeräte bei verschiedenen Versuchsreihen evaluiert. Für sämtliche Versuche dient Schrobenhausener Leitungswasser als Matrix, die Umpolung beträgt aus diesem Grund durchweg 4 Minuten. (s. 4.1.7) Alle drei Sensoren zeigen die Ozonkonzentrationen in ppb an, weshalb diese Einheit in den Diagrammen auftaucht; ppb sind jedoch gleichbedeutend mit µg/l. Alle Bestandteile der Sensorenvalidierung gehen letztlich in eine Nutzwertanalyse ein und werden damit gesondert diskutiert.

Bei allen Versuchen im Kreislaufbetrieb wird die Sprühkugel als Standard-Reinigungsarmatur verwendet, um nötigenfalls Vergleichswerte aus 4.4.1 heranziehen zu können. Die Messwerte der Sensoren werden alle 10 Sekunden erfasst und über die jeweils zugehörige Auswerteeinheit an den Datenschreiber weitergegeben. Im Folgenden werden für die drei

Ozonmessgeräte nachstehende Abkürzungen verwendet: der SWAN: AMI Codes-II wird mit „SWAN“, der Mettler Toledo 770 MAX (Sensor: 3X8-210) mit „Mettler“ und der Orbisphere 410 von Hach Ultra (Sensor: EC 31330) mit „Orbisphere“ bezeichnet.

Kalibrierung

Vor Beginn der Versuche wird an allen drei Ozonsensoren eine Kalibrierung nach Herstellerempfehlung durchgeführt. Nachfolgend wird die Kalibrierprozedur für jeden einzelnen Sensor kurz beschrieben und festgestellt, ob diese während der Zeit der Versuche wiederholt werden musste. Eine wichtige Feststellung ist die Notwendigkeit einer Nachkalibrierung, da dies im Betrieb zu erhöhtem Wartungsaufwand oder im ungünstigsten Fall zu Fehlmessungen und damit verbundenen Betriebsstörungen führt.

Der **SWAN** wird aufwendig durch Eingabe von Vergleichswerten, die durch manuelle Messung mittels Indigocarmin gewonnen wurden, kalibriert. Die angezeigten Messwerte sind durchweg sehr stabil und reproduzierbar, was in Summe als erfolgreiche Kalibrierung zu werten ist. Eine Nachkalibration ist aufgrund des durchgehend stabilen Messverhaltens zumindest innerhalb der Versuchsreihen nicht notwendig, obwohl die Werte tendenziell immer die der Indigocarminmethode übersteigen.

Der **Mettler** wird wie der SWAN ebenfalls durch die manuelle Eingabe von Vergleichswerten kalibriert. Der Sensor wurde mit Hilfe von gleichzeitig gemessenen Indigocarminwerten so lange kalibriert, bis die Werte stabil bleiben und der Konzentration der Indigocarminmethode entsprechen. Eine Nachkalibrierung des Mettlers ist unvermeidbar, da nach einer Nutzungsdauer von ca. 700 Stunden die Werte eine starke Streuung aufweisen und vom Indigocarminmesswert abweichen. Bleibt dieser Wartungszyklus konstant, hält sich der Aufwand mit einer Kalibrierung pro Monat jedoch in Grenzen.

Bei der Kalibrierung des **Orbisphere** wird der Sensor aus der eigens vorgesehenen Durchflusszelle abmontiert und an Frischluft gehalten. Nach Abschluss des Kalibriermodus´ kann der Anwender am Display einsehen, ob der Vorgang als erfolgreich gilt. Die Messwerte sind über die gesamte Versuchsreihe sehr konstant, so dass die Kalibrierung währenddessen beibehalten werden kann.

Verhalten bei Durchflussvariation

In den ersten Versuchen zur Sensorvalidierung soll herausgefunden werden, ob und wie der Probenahmedurchfluss durch die Durchflusszelle der Sensoren die Messergebnisse beeinflusst. Dafür werden sowohl eine konstante Stromstärke (240 A), als auch ein konstanter Volumenstrom (12 m^3/h) eingestellt und als Parameter der Probefluss der Sensoren variiert; der Betrieb der Anlage erfolgt im Durchfluss bei minimalem Überdruck zur Versorgung der Online-Sensorik. Von diesem Versuch ist der SWAN ausgeschlossen, da bei dem System ein konstanter Durchfluss von ca. 15 l/h durch die Fluidik gewährleistet wird.

Wie in 3.3.2 beschrieben ist, soll der Probefluss durch die Durchflusszelle beim Orbisphere min. 10 l/h und beim Mettler zwischen 6 und 30 l/h betragen. Die Probeflüsse für die Versuche sind so gewählt, dass ein möglichst breites Spektrum abgedeckt werden kann. Mit 6 l/h wird mit dem geringstmöglichen Volumenstrom des Mettlers begonnen. Als optimaler Volumenstrom wird der Mittelwert des Mettler gewählt (18 l/h), der auch gut mit den Vorgaben des Orbisphere harmoniert, während das jeweils Doppelte (36 l/h) und Vierfache (72 l/h) des optimalen Volumenstroms als hoher Durchfluss gewählt wird.

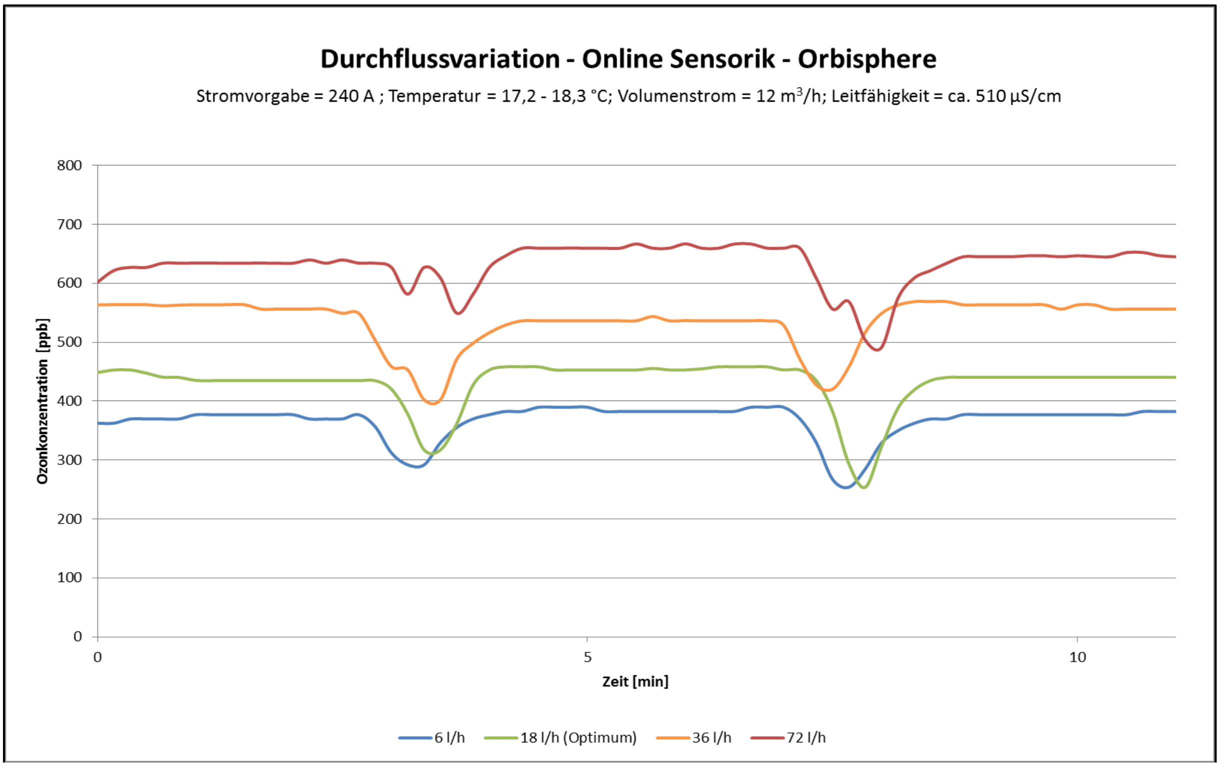


Abbildung 119: Durchflussvariation Orbisphere

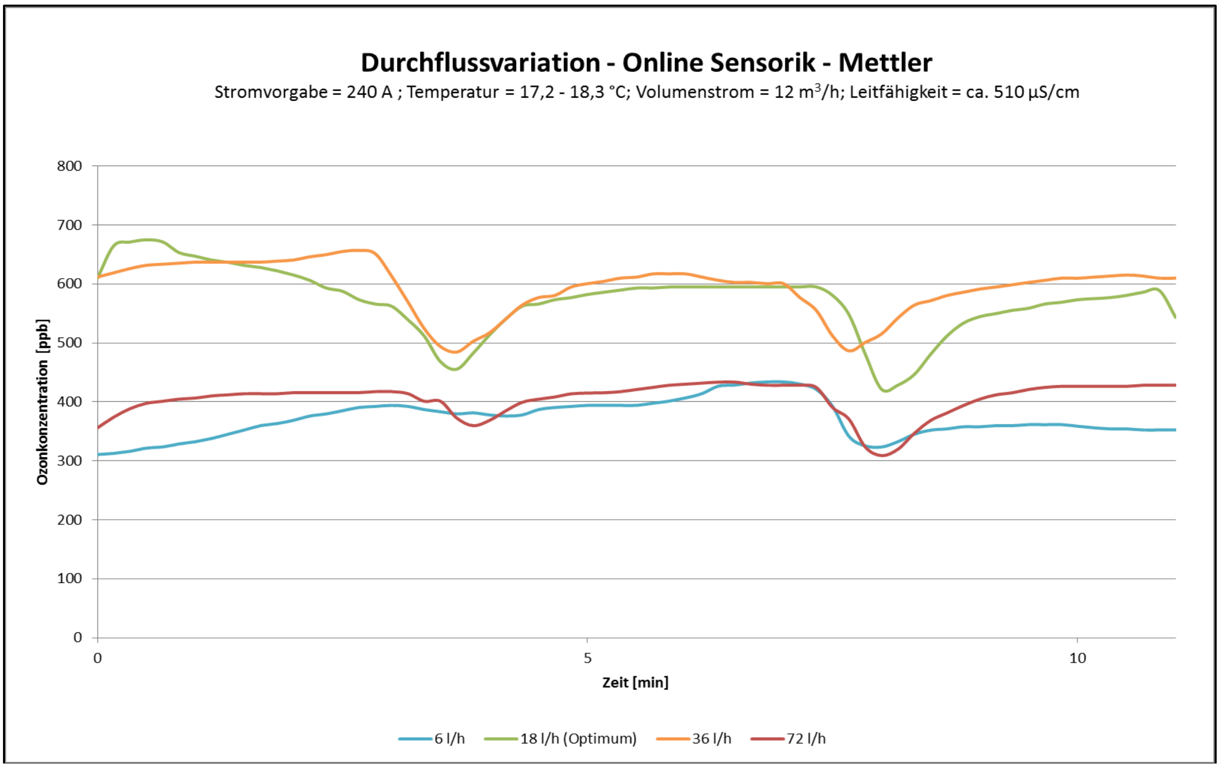


Abbildung 120: Durchflussvariation Mettler

In der Abbildung 119 sind die Messwerte des Hach Orbisphere zu sehen. Die Ozonkonzentrationswerte steigen mit dem Durchfluss relativ gleichmäßig an. Das Ergebnis ist ebenso überraschend, da die Angabe des Herstellers mit einem Durchfluss von mindestens 10 l/h zu sehr unterschiedlichen Messwerten führen kann. So liegen die Messergebnisse bei 72 l/h um mehr als 40% höher als bei 18 l/h.

Die Messwerte des Mettler Toledo sind in Abbildung 120 aufgeführt und zeigen ein anderes Verhalten auf. Die Ozonkonzentrationswerte sind bei mittlerem Durchfluss (18/36 l/h) sehr ähnlich, bei niedrigen und hohen Durchflüssen (6/72 l/h) weichen die Messwerte allerdings je um etwa ein Drittel ab. Das Ergebnis ist insofern überraschend, da die Einstellung von 6 l/h noch im Bereich des empfohlenen Volumenstromes liegt.

Genauigkeit und Messwertstabilität

Zur Überprüfung der Genauigkeit und Stabilität werden die Messwerte der Sensoren mit der Indigocarminmethode im Durchlauf- und im Kreislaufbetrieb der Anlage referenziert. Der Volumenstrom wird auf konstant 12 m³/h, die Stromstärken auf die bereits in 4.4.1 verwendeten 160, 240 und 320 A eingestellt.

Bei der nachfolgenden Auswertung wird jedes der drei Ozonmessgeräte einzeln betrachtet, indem sowohl die Auswertung des Durchlaufbetrieb gezeigt wird und dazu die Auffälligkeiten des jeweiligen Sensors beschrieben werden, als auch der Kreislaufbetrieb bei ausgewählten Parametern an einem Ozonaufbau (s. Abbildung 124) dargestellt wird. Beim Durchlaufbetrieb gestaltet sich der Vergleich einfacher, da der Graph im Idealfall waagrecht verläuft (außer bei den 4minütigen Umpolungen). Die Auswertungen des Kreislaufbetriebs haben jedoch die bedeutend höhere Praxisrelevanz.

In Abbildung 121 ist zu sehen, dass die Werte des **Mettler** bei konstanter Ozonproduktion nicht konstant sind. Die Werte liegen teils über den gemessenen Indigocarminwerten, teils darunter. Bei höheren Konzentrationen sind nach den Umpolungen lineare Steigungen zu erkennen, bis der Sensor wieder die tatsächliche Ozonkonzentration anzeigt. Die Abweichungen zur Handmessmethode sind jedoch größtenteils nur gering.

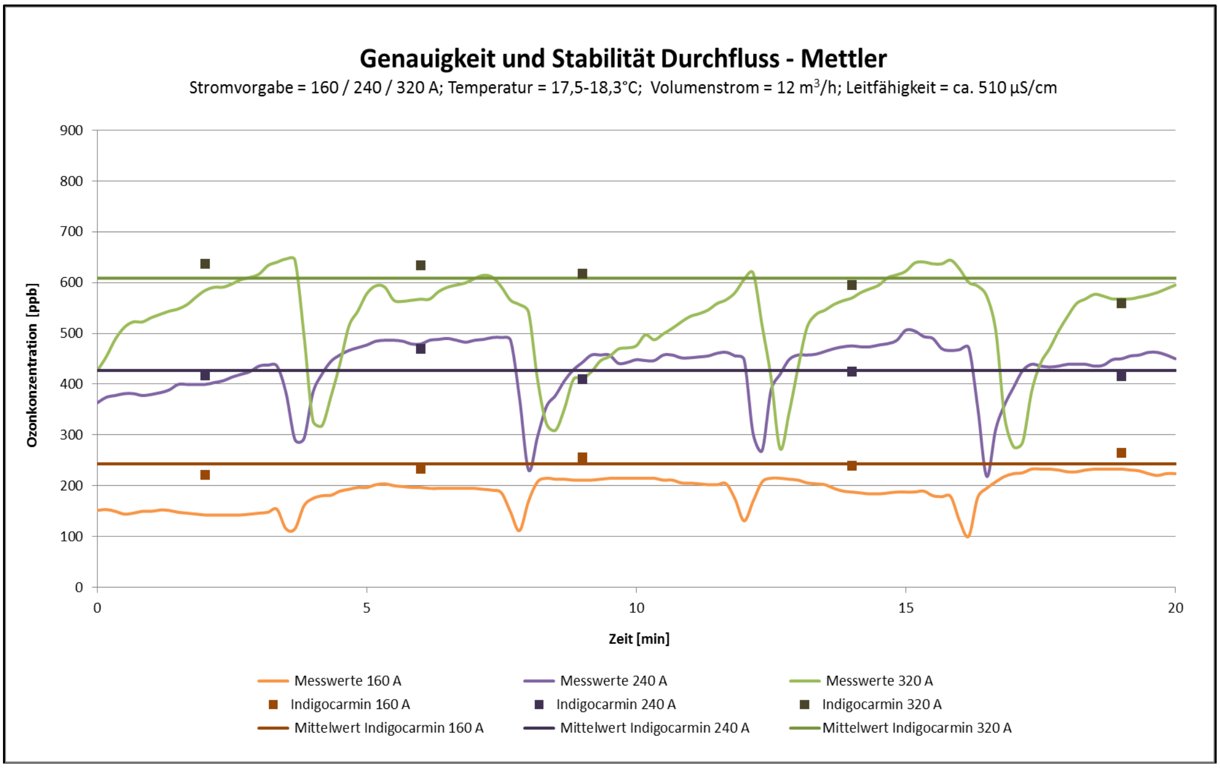


Abbildung 121: Genauigkeit und Stabilität Durchfluss - Mettler

Bei den Versuchen im Kreislaufbetrieb ist die Instabilität der Messwerte wiederzuerkennen (s. Abbildung 124). Der Mettler ist dort der einzige Sensor, bei dem die gemessenen Werte bei steigender Ozonkonzentration sogar sinken.

An den Werten des **Orbisphere** (s. Abbildung 122) kann man eine bessere Stabilität und einen waagrechten Verlauf erkennen. Die Abweichung zu den Indigocarminwerten ist etwas größer als beim Mettler, dafür liegen die Messwerte gleichmäßig unter den Referenzwerten.

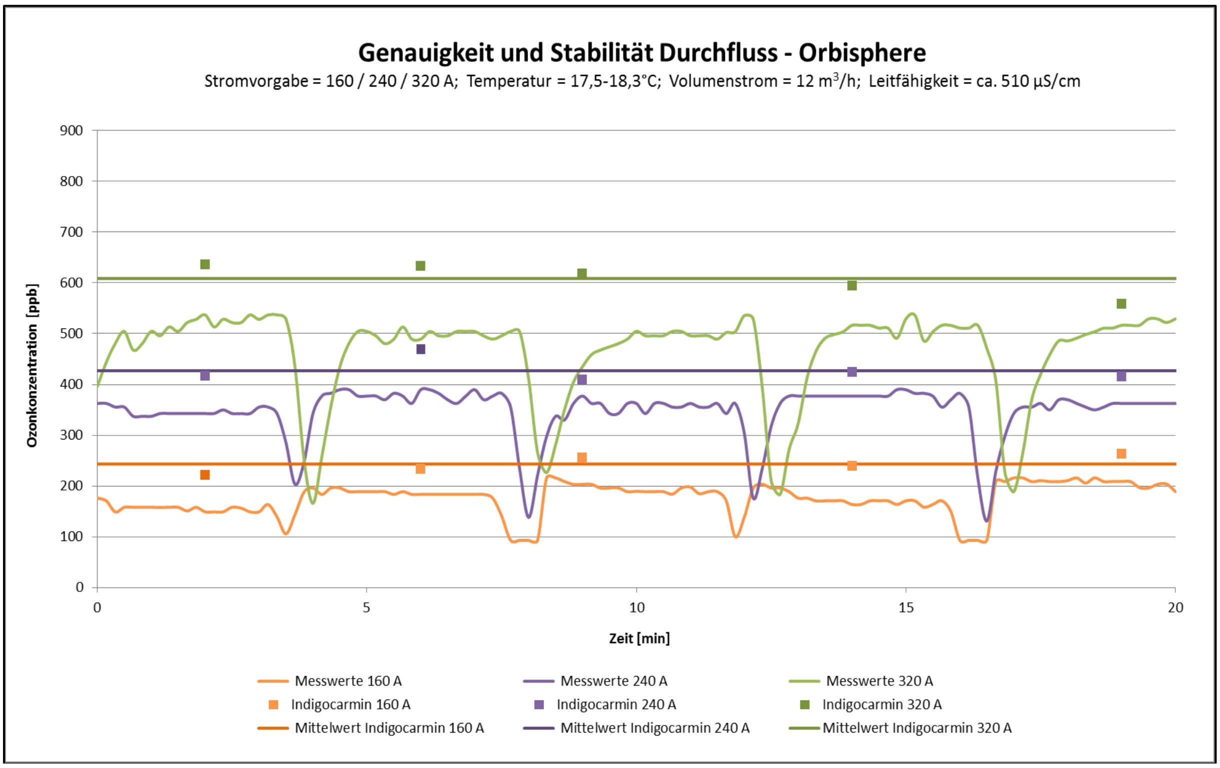


Abbildung 122: Genauigkeit und Stabilität Durchfluss - Orbisphere

Im Kreislaufbetrieb (s. Abbildung 124) ist die Abweichung noch geringer. Dort stimmen die ausgegebenen Werte sehr gut mit den Werten der Handmessmethode überein und man erkennt auch die Zunahme der Ozonkonzentration. Insgesamt erscheint der Orbisphere im Kreislaufbetrieb als der genaueste und zuverlässigste Sensor.

Der **SWAN** ist der einzige der drei Sensoren, der Umpolungen erst mit deutlicher Verspätung und nicht detailliert aufnimmt (s. Abbildung 123). Auf diese Verzögerung wird auch in den folgenden Versuchen nochmals genauer eingegangen. Beim SWAN dauert es mit steigender Stromstärke eine deutlich längere Zeitspanne, bis nach einer Umpolung wieder der tatsächliche Wert angezeigt wird. Außerhalb dieser Einschnitte ist der waagrechte Verlauf gut erkennbar. Die Abweichung zu den Indigocarminwerten nimmt mit steigender Konzentration zu und ist etwas größer als bei Mettler und Orbisphere.

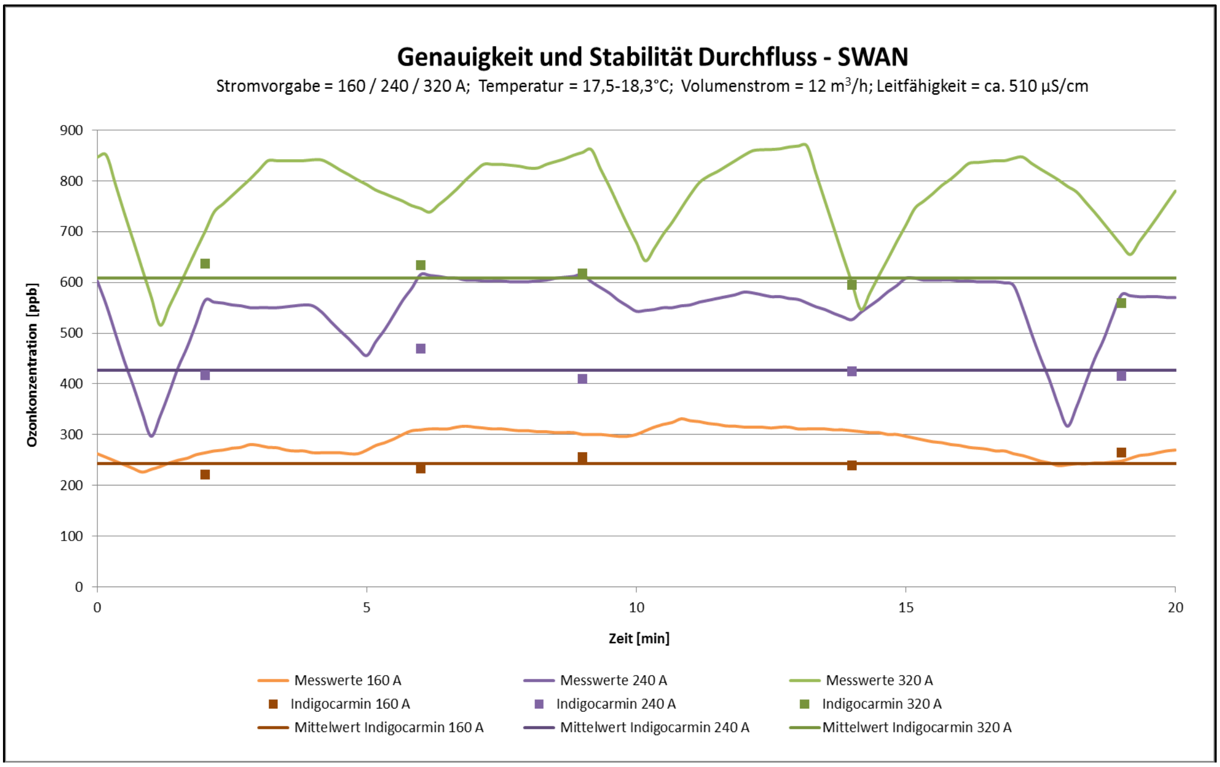


Abbildung 123: Genauigkeit und Stabilität Durchfluss - SWAN

Im Kreislaufbetrieb sind diese Eigenschaften des SWANs wiederzuerkennen. Die Messwerte sind solide und liegen immer etwas über den Indigocarminwerten.

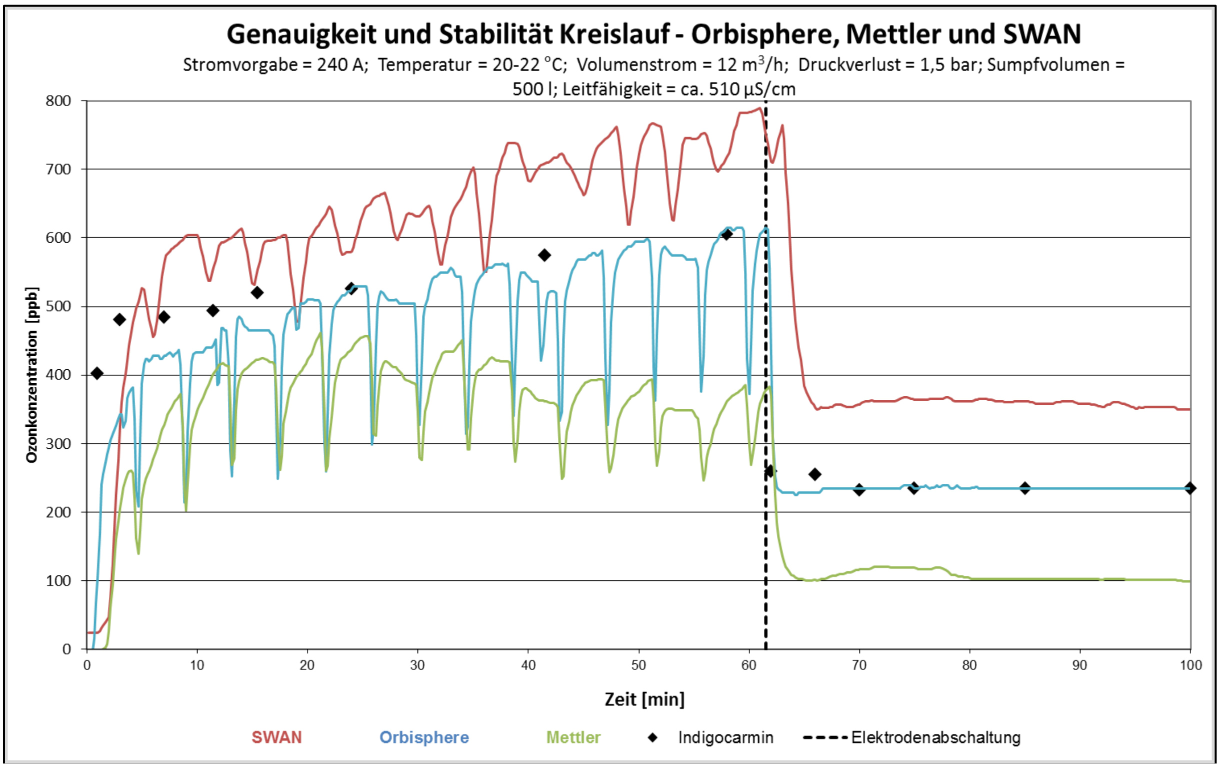


Abbildung 124: Genauigkeit und Stabilität Kreislauf - alle Sensoren

Trägheitsverhalten

Wie in den vorangegangenen Versuchen bereits festgestellt werden konnte, benötigen die drei Sensoren unterschiedlich lange Zeitspannen, um auf Konzentrationsänderungen zu reagieren. Dieses Trägheitsverhalten der Sensorik soll nun bei weiteren Versuchen genauer untersucht werden. Dazu werden die drei Sensoren in drei unterschiedlichen Validierungsschritten untersucht:

- Der Abschnitt „Anlaufzeiten" zeigt auf, welche Zeitspanne die Ozonmessgeräte nach einem mehrstündigen Stillstand der kompletten Anlage benötigen, um den aktuellen Wert anzuzeigen
- Im Abschnitt „Änderungsraten / Elastizität" wird die maximale Ozonkonzentrationsänderungsrate der Sensorik bei Ein- und Ausschalten der Elektroden ermittelt
- Der Abschnitt „Zeitverschiebung / Verzögerung" befasst sich mit der Zeitspanne, die zur Messung und Übertragung des gegenwärtigen Wertes notwendig ist

Alle Versuche werden im Durchflussbetrieb mit 12 m³/h durchgeführt.

Anlaufzeiten

Abbildung 125 zeigt den Verlauf der Ozonkonzentration bei Elektrodenzuschaltung (Stromvorgabe: 240 A) unter der Prämisse einer längeren Stillstandsphase der Anlage.

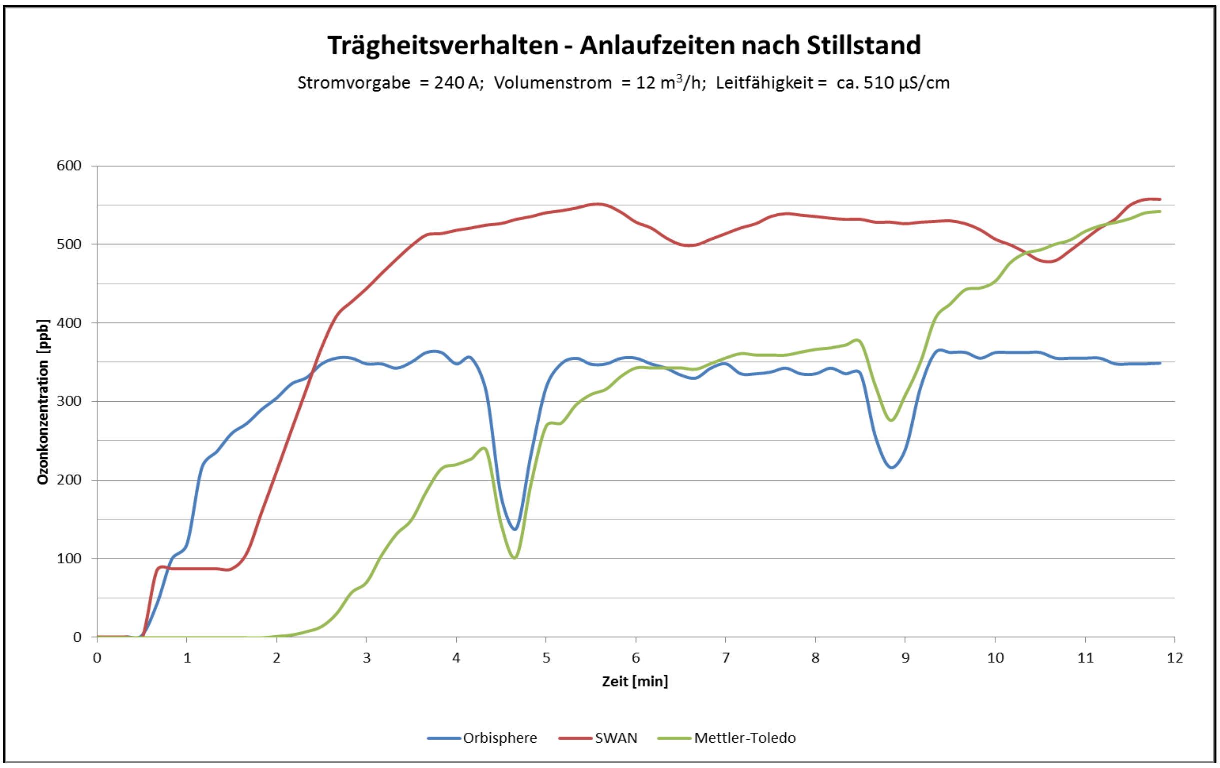


Abbildung 125: Trägheitsverhalten - Anlaufzeiten nach Stillstand

Dabei weisen die Sensoren folgendes zeitliches Verhalten auf:

- Die Konzentrationsanzeige des Orbisphere steigt nach 0,5 Minuten konstant an, erreicht den endgültigen Wert nach etwa 2,5 Minuten und ist damit der schnellste der drei Sensoren

- Der Wert des SWAN steigt etwa zeitgleich nach 0,5 Minuten nicht linear an und ist deshalb auch etwas langsamer, was bedeutet, dass der Graph erst nach etwa 3,5 Minuten einen waagrechten Verlauf besitzt
- Die mit Abstand längste Anlaufzeit hat der Mettler, dessen angezeigte Ozonkonzentration nach 2 Minuten ansteigt und erst nach ca. 11 Minuten das finale Niveau erreicht

<u>Änderungsraten / Elastizität</u>

In Abbildung 126 sind für verschiedene Stromstärken (160/240/320 A) das Verhalten der Sensoren bei den Einschalt- und Abschaltvorgängen dargestellt. Um die Änderungsraten, d. h. die Geschwindigkeit der Sensoren bei der Signalisierung von Konzentrationsänderungen, vergleichen zu können, werden anhand dieses Versuchs die Maximalsteigungen der Graphen berechnet. Die maximalen Anstiege und Abfälle sind in

Tabelle 36 aufgelistet, werden zwischen zwei Messpunkten errechnet und haben bei der Stromvorgabe von 320 A die höchsten Absolutwerte. Als erster Messpunkt wird immer der „Reaktionspunkt" des Sensors, also die erste merkliche Steigung, gewählt.

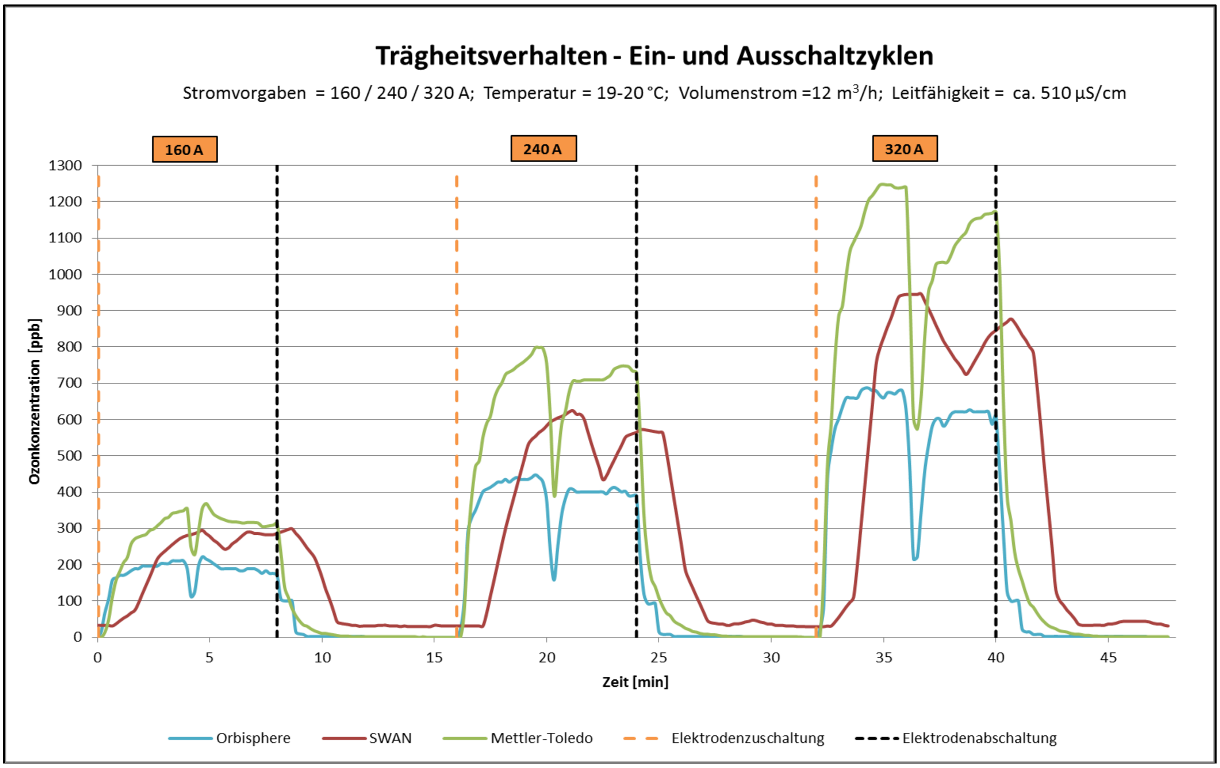


Abbildung 126: Trägheitsverhalten - Ein- und Ausschaltzyklen

Tabelle 36: Trägheit - Maximale Konzentrationsänderungsraten

Sensor / Parameter	Max. Anstieg	Max. Abfall
Mettler	1795 ppb/min	- 2150 ppb/min
Orbisphere	2085 ppb/min	- 1042 ppb/min
SWAN	663 ppb/min	- 700 ppb/min

Der Orbisphere ist der einzige der drei Sensoren, bei dem es einen deutlichen Unterschied zwischen Anstiegs- und Senkungswert gibt. Beim Mettler und beim SWAN sind die Werte der Steigungs- und Abfallsgeschwindigkeit in etwa gleich, wobei der Mettler über eine im Vergleich zum SWAN etwa dreifache Reaktionsgeschwindigkeit verfügt.

Diese weitere Gegebenheit ist in Abbildung 126 ebenfalls gut ersichtlich und wird im nächsten Teilabschnitt näher untersucht – die Verzögerung des SWAN ist im Vergleich zum Orbisphere und Mettler deutlich größer.

Zeitverschiebung / Verzögerung

Abschließend zur Sensorvalidierung sollen in diesem Abschnitt die Zeitverschiebungen der Sensoren eruiert werden. Unter dem Begriff ist dabei die Dauer zu verstehen, die ein Sensor benötigt, um die aktuelle Ozonkonzentration zu messen, zu bearbeiten und schließlich als Ergebnis auszugeben. Diese Verzögerung ist am einfachsten anhand der Umpolungen zu visualisieren, zu denen die Ozonkonzentration abrupt abnimmt. Dies erzeugt in den aufgezeichneten Graphen der Online-Sensorik gut sichtbare Minima.

Die Umpolzeiten und Minima sind in Abbildung 127 mit aufgeführt. Der zugehörige Versuch wird im Durchlaufbetrieb mit 240 A durchgeführt. Zusätzlich sind in Tabelle 37 die Mittelwerte und Konfidenzintervalle der sieben aufgenommenen Zeitverschiebungen berechnet. Zur Ermittlung möglichst genauer Ergebnisse wird darauf geachtet, dass alle Elektroden zur exakt gleichen Zeit umpolen, was durch den Betrieb mit der gleichen Stromstärke (3 x 80 A) sichergestellt werden kann. Die berechneten Zeitverschiebungen sind außerdem noch von dem eingestellten Dokumentationsintervall der Online Sensoren abhängig, das für die vorliegenden Versuche 10 Sekunden beträgt.

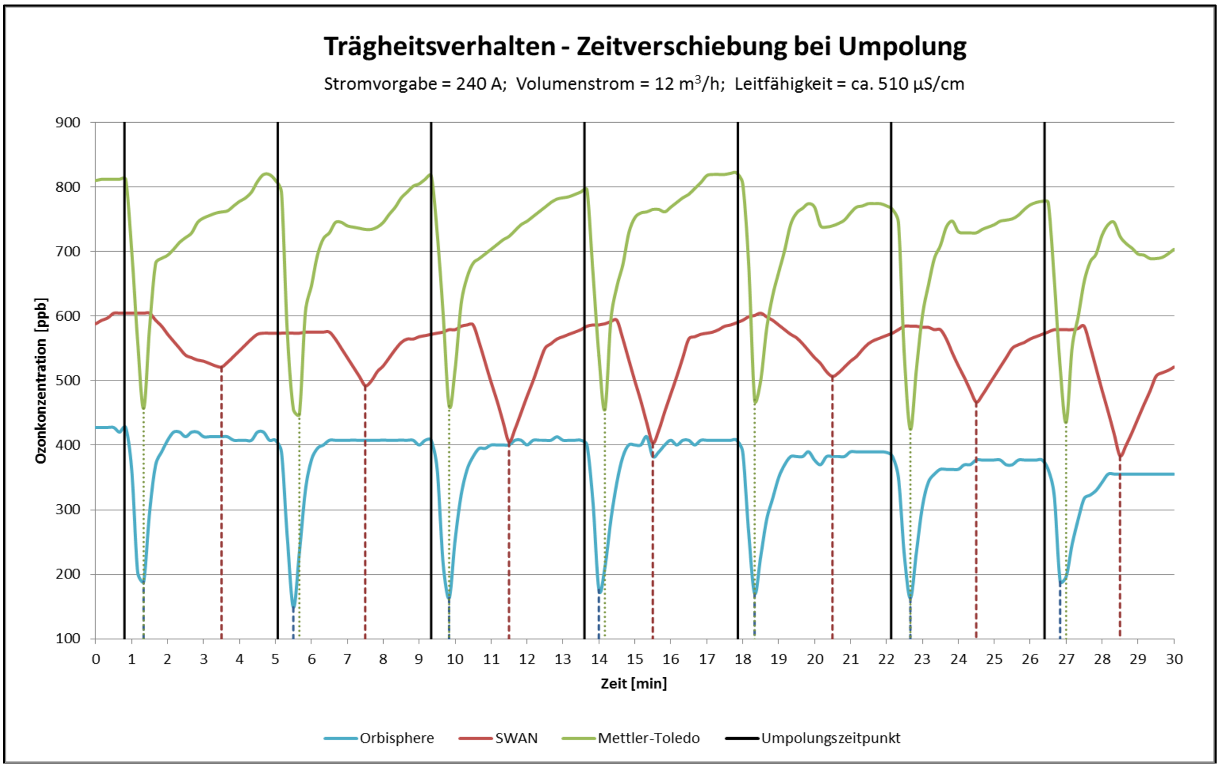


Abbildung 127: Trägheitsverhalten - Zeitverschiebung bei Umpolung

Tabelle 37: Trägheitsverhalten - Zeitverschiebungen

Sensor	Zeitverschiebung
Mettler	33 ± 3 s
Orbisphere	28 ± 3 s
SWAN	140 ± 14 s

Das Ergebnis zeigt, dass der SWAN im Vergleich zum Orbisphere und Mettler mit 140 Sekunden eine deutlich größere Verzögerung aufweist. Alle Ergebnisse werden im Diskussionsteil zu einer Matrix zusammengefasst.

4.4.5 Materialtest

Bei der Verwendung von oxidativen Desinfektionsagenzien ist die Kenntnis der Werkstoffverträglichkeit erforderlich. Vor allem bei neu konzipierten Anlagen bzw. Kellern kann diese Erfahrung in die Auswahl der Gerätschaften bzw. deren Ausführung einfließen. Bei der Umrüstung von Bestandsanlagen kann zumindest innerhalb der Wartungszyklen auf die Materialverträglichkeit eingegangen werden, indem z. B. beständige Elastomere als Dichtungswerkstoff verwendet werden.

Für den Materialtest werden jeweils drei Materialstreifen bzw. Originaldichtungen ausgewählt, die für gewöhnlich beim Modulbau eingesetzt werden.

- Die Plattenwerkstoffe verfügen über annähernd identische Oberflächen, Edelstahl wie Kunststoff (ca. 5400 mm^2)
- Bei den Kunststoffen (Thermoplaste und Elastomere) ergibt sich dadurch eine ähnliche Masse von 15 – 35 g/Werkstück; selbst die Elastomere liegen mit ca. 25 g Einwaage in diesem Bereich
- Die Edelstähle haben mit ca. 60 g/Materialstreifen die höchsten Einwaagen, was aber zugunsten ähnlicher (oxidierbarer) Oberflächen toleriert wird
- Für den Test wird die Demonstrationsanlage (einsträngig mit einer Ozonleistung von maximal 4 g/h) verwendet
- Der Volumenstrom über die Materialstrecke wird auf 600 l/h fixiert (alle 6 Materialbehälter 100 l/h); der Aufbau kann in Abbildung 128 eingesehen werden



Abbildung 128: Versuchsaufbau Materialtest (zu sehen sind die einzelnen Materialkapseln, befüllt mit Materialstreifen)

- Die Länge des Versuchslaufs ist auf 100 h angesetzt; um innerhalb dieser Zeitspanne Auswirkungen auf die Wirkstoffe feststellen zu können, soll die Ozonkonzentration auf ca. 1 mg/l manifestiert werden
- Einstellung der Elektrode:
  - → Angestrebt: 1 mg/l x 600 l/h
  - → ca. 0,6 g/h Leistung
  - → Ca. 50 % Ausbeute bei Schrobenhausener Leitungswasser, neuem Stack und alter Reaktorkonfiguration
  - → 1,2 g/h Nominalleistung x 20 A/g/h = 24 A
- Eine Online-Ozon-Messung bestätigt in etwa die 100 ppmh, die Exposition, die Ziel des Materialversuchs war (s. Abbildung 129)

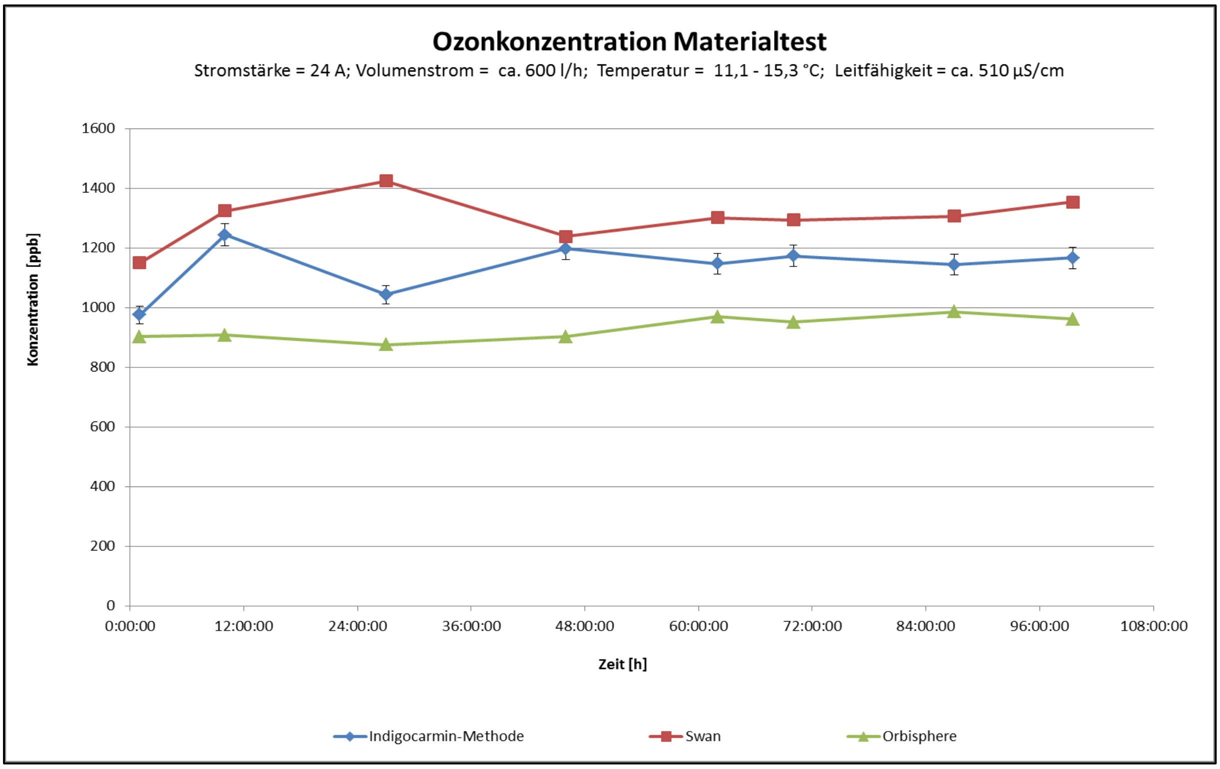


Abbildung 129: Ozonkonzentration während des Materialtests

Die Materialproben werden vor- und nachher gewogen (nach Säuberung und Trocknung im Exsiccator), die Oberflächenrauigkeit bestimmt (bei den Dichtungen nicht möglich), optisch bewertet und z. T. der Ferritgehalt gemessen. Ferritgehalt und Oberflächenrauigkeit werden 10fach, die Masse 3fach bestimmt.

Einzeldiagramme Rauigkeitsmessung

Als Beispiele sind im Folgenden die Oberflächenrauhigkeitsmessungen des Werkstoffs PVDF vor und nach der Ozonierung dargestellt. Während R_a in Abbildung 130 noch deutlich unter 1 µm liegt, legt dieser Wert wie R_z und R_{max} und alle Standardabweichungen nach der Ozonierung deutlich zu (s. Abbildung 131). Aufgetragen sind jeweils die Einzelwerte mit Standardabweichung des jeweiligen Materialstreifens und ein Mittelwert über alle drei Materialstreifen, um beide Abbildungen innerhalb kürzester Zeit vergleichen zu können.

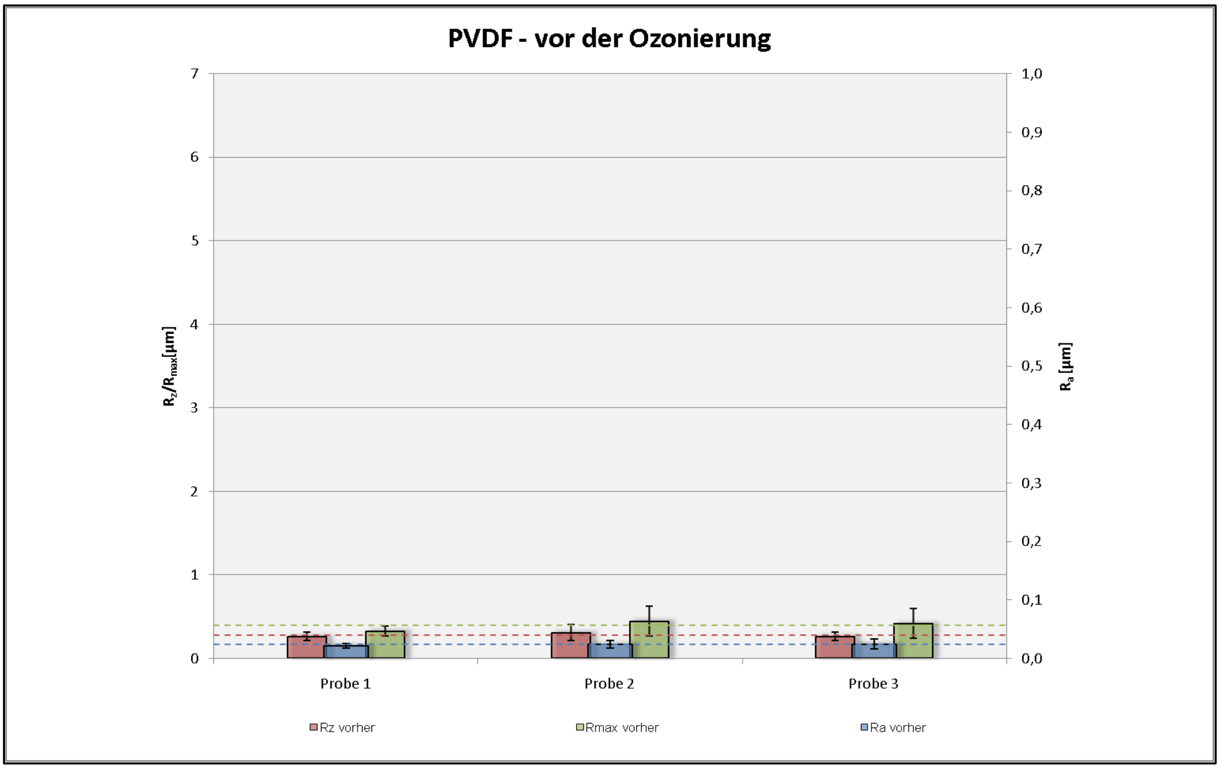


Abbildung 130: Oberflächenrauhigkeitsanalyse PVDF vor der Ozonierung

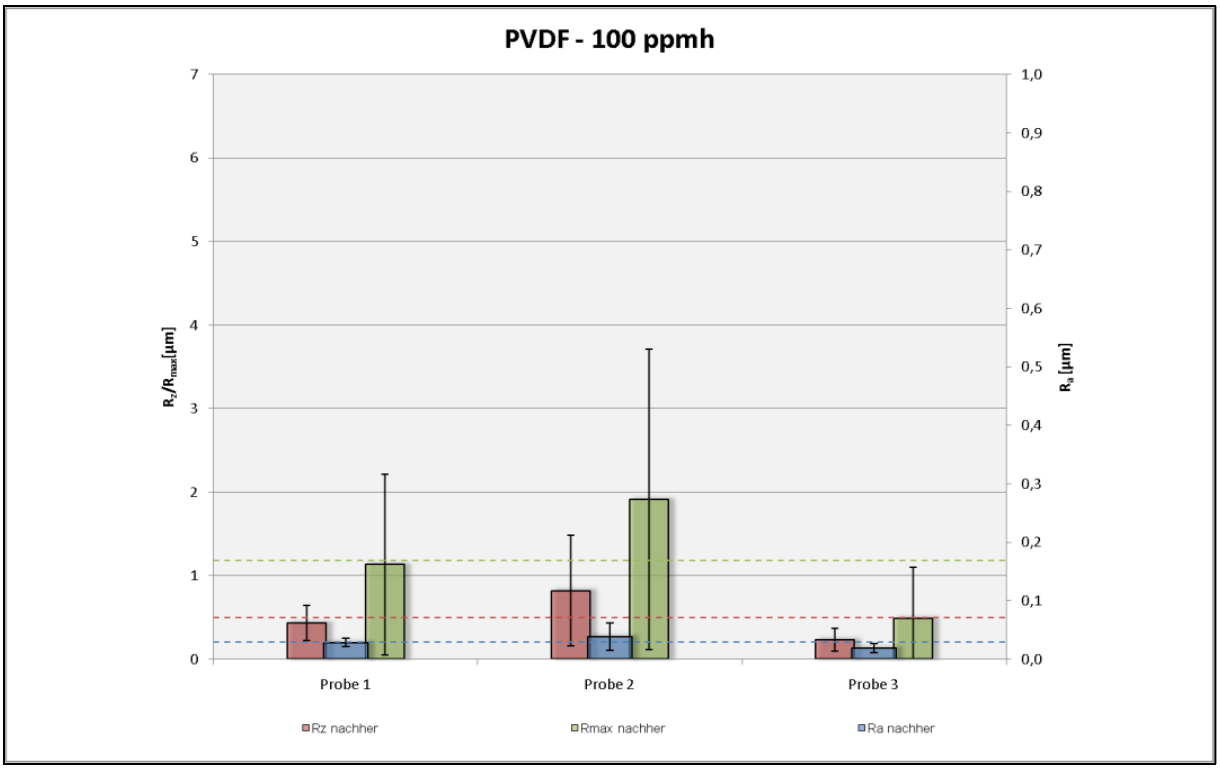


Abbildung 131: Oberflächenrauhigkeitsanalyse PVDF nach der Ozonierung

Gesamtergebnis Materialtest

Um die Gesamtheit der Ergebnisse betrachten zu können, ist eine Übersicht über sämtliche Messparameter notwendig. Beispielhaft ist in Abbildung 132 die Auswertung des Edelstahls V_2A einzusehen. Die restlichen Auswertungen sind wiederum im Anhang zu finden (s.

Abbildungen Anhang 19-36). Am Beispiel des V_2A ergibt sich eine leichte Gewichtszunahme, eine Minderung der Oberflächenrauhigkeit, eine drastische Erhöhung des oberflächlichen Ferritgehalts und ein leicht gelblicher Stich auf der matter gewordenen Oberfläche.

V_2A	statistischer Wert	Gravimetrie [g]			statistischer Wert	Oberflächenrauhigkeit [µm]		
Phase / Beschreibung		Probe 1	Probe 2	Probe 3		Probe 1	Probe 2	Probe 3
unbehandelt	Masse-Mittelwert	60,8455	60,0702	60,6955	R_a-Mittelwert	0,421	0,413	0,424
					R_a-STABWN	0,019	0,014	0,026
					R_z-Mittelwert	3,184	2,972	3,181
	Masse-STABWN	0,00000	0,00020	0,00015	R_z-STABWN	0,356	0,237	0,268
					R_{max}-Mittelwert	4,280	3,579	3,692
					R_{max}-STABWN	0,619	0,527	0,412
Ozonbehandlung, ca. 100 ppmh	Masse-Mittelwert	60,8461	60,0701	60,6956	R_a-Mittelwert	0,432	0,421	0,413
	Masse-STABWN	0,00007	0,00007	0,00018	R_a-STABWN	0,023	0,028	0,024
	Mittelwert Differenz	0,0002			R_z-Mittelwert	3,247	3,160	3,044
					R_z-STABWN	0,302	0,340	0,282
	prozentuale Differenz [%]	0,0010			R_{max}-Mittelwert	3,876	3,737	3,662
					R_{max}-STABWN	0,611	0,637	0,568

V_2A	statistischer Wert	δ Ferritgehalt [%]			Bewertungs-kriterien	Optik
Phase / Beschreibung		Probe 1	Probe 2	Probe 3		Gesamtheit
unbehandelt	Ferrit-Mittelwert	0,27	0,30	0,31	Oberfläche, Sprödigkeit, Farbe, Glanz, Auffälligkeiten	werkstofftypisch
	Ferrit-STABWN	0,017	0,029	0,026		
Ozonbehandlung, ca. 100 ppmh	Ferrit-Mittelwert	0,31	0,36	0,37	Oberfläche, Sprödigkeit, Farbe, Glanz, Auffälligkeiten	Leicht gelblicher Stich, matte Oberfläche
	Ferrit-STABW	0,179	0,021	0,028		
	Mittelwert Differenz	0,055				
	prozentuale Differenz [%]	18,7				

Abbildung 132: Gesamtauswertung V_2A

PVDF

- Annähernd kein Massenverlust
- Relativ starke Vergröberung der Oberfläche
- Optisch keine Veränderung an der Referenzoberfläche wahrnehmbar
- Vermutlich Oxidation von Zusätzen
- Ausschleusung dieser Zusätze
- Vergröberung
- Einsatz möglich, Oberflächenvergröberung muss aber beachtet werden

PVC

- Annähernd kein Massenverlust
- Leichte Vergröberung der Oberfläche
- Optisch keine Veränderung an der Referenzoberfläche wahrnehmbar
- Vermutlich Oxidation von Zusätzen
- Ausschleusung dieser Zusätze
- Vergröberung
- Einsatz möglich, Oberflächenvergröberung muss aber aufgrund der Ausgangsoberflächengüte in jedem Fall beachtet werden

PPs

- Leichte Massenerhöhung
- Leichte Vergröberung der Oberfläche

- Leichte Aufhellung der Oberfläche wahrnehmbar
- Vermutlich Oxidation des Werkstoffs
- Aufoxidation ohne Mineralisierung führt zur Vergröberung
- Einsatz bedingt möglich, begrenzte Einsatzdauer

PE

- Leichte Massenerhöhung
- Starke Beeinflussung der Oberfläche, „Vereinheitlichung“
- Matte Oberfläche
- Vermutlich Oxidation des Werkstoffs
- Aufoxidation ohne Mineralisierung führt zur Vergröberung
- Einsatz bedingt möglich, begrenzte Einsatzdauer

V_2A

- Minimale Massenerhöhung
- Leichte Vergleichmäßigung und Minderung der Rauhigkeit
- Leicht gelbliche Verfärbung
- Erhöhung des Ferritgehaltes um über 18 %
- Vermutlich Oxidation der Eisenbestandteile zu Eisenoxiden („Rost“) und Extraktion an die Oberfläche
- Ausbildung einer gefärbten Eisenoxidschicht
- Ausbildung einer inkonsequenten Chromoxidschicht
- Einsatz bedingt möglich, Eisenauslösungen müssen jedoch vor allem in Reinstwässern beachtet werden („Rouging“)

V_4A

- Massenerhöhung deutlich stärker ausgeprägt als bei V_2A
- Leichte Vergröberung der Oberfläche
- Optisch keine Veränderung der Referenzoberfläche wahrnehmbar
- Vernachlässigbare Erhöhung des Ferritgehaltes um 2 %
- Ausbildung einer konsequenten Chromoxidschicht
- Einsatz möglich, Eisenauslösungen müssen jedoch vor allem in warmen/heißen Reinstwässern und Reinstdampf beachtet werden („Rouging“)

NBR

- Sehr starker Massenverlust
- Matte Oberfläche, dunkle Flecken, vereinzelt weiße Ablagerungen / Auslösungen
- Schrift deutlich angegriffen, spürbare Versprödung
- Starker Angriff des Ozons auf die Polymerstruktur
- Zusätzlich denkbar: „Ausspülen“ der Weichmacher
- Einsatz nicht möglich, starke Interaktion mit Ozon

EPDM

- Geringer Massenverlust
- Glanz größtenteils erhalten, keine Verfärbungen
- Schrift nicht angegriffen, keine spürbare Versprödung

- Trotz ungeschützter Struktur nur begrenzter Angriff des Ozonmoleküls
- Vermutlich minimaler Austrag von Strukturkomponenten
- Einsatz möglich, jährlicher Tausch zwingend erforderlich

Silikon

- Starker Massenverlust
- Glanz größtenteils erhalten, diverse dunkle Ablagerungen
- keine Schrift vorhanden, deutliche Versprödung (Bruch einer Dichtung)
- Starker Angriff des Ozons auf die Polymerstruktur
- Zusätzlich denkbar: „Ausspülen“ der Weichmacher
- Einsatz nicht möglich, starke Interaktion mit Ozon

Teflon / PTFE

- Minimale Massenerhöhung
- Glanz erhalten, keine Verfärbungen, Schrift erhalten
- Sprödigkeit permanent vorhanden, weil keine Weichmacher in der Dichtung vorhanden sind
- Wegen polyfluorierter Struktur des Polymers Angriff des Ozonmoleküls unterdrückt
- Einsatz empfohlen, jährlicher Tausch dennoch erforderlich

Viton / FFKM

- Minimale Massenerhöhung
- Glanz erhalten, keine Verfärbungen, Schrift erhalten, keine Versprödungen
- Wegen polyfluorierter Struktur des Polymers Angriff des Ozonmoleküls unterdrückt
- Einsatz empfohlen, jährlicher Tausch dennoch erforderlich

5. Diskussion der Ergebnisse

5.1 Grundlagenversuche und Elektrodenstackbetrieb

5.1.1 Leistungsabhängigkeiten der Ozonerzeugung

Die in der Literatur veranschlagen **Halbwertszeiten** von Ozon im Bereich von 20 – 30 Minuten (Kurzmann, 1993) (Palitzsch, et al., 2005) (Behmel, 2010) können auch beim Einsatz der BDD-Elektrode in Leitungswasser bestätigt werden. Auffällig ist jedoch, dass sowohl die „gewöhnliche" Halbwertszeit („HWZ"), als auch die zum Startpunkt affine Halbwertszeit („HWZ 0") in Abhängigkeit der Stromdichte sinken. Dies lässt sich auf die Erwärmung der Elektrode während der Ozonaufbauphase zurückführen, deren Einfluss auch nach der Abschaltung anscheinend zu einer partiellen Erwärmung des Kreislaufwassers in Elektrodennähe führt. Eine Beeinflussung der Ergebnisse über die Startkonzentration ist annähernd ausgeschlossen, da diese noch deutlich von der Löslichkeitsgrenze entfernt liegt und es somit nicht zu übermäßigen Ausgasungen kommen kann. (Nissen, 1986)

Überraschenderweise hat die **Medientemperatur** einen eklatant hohen Einfluss auf die Ozongenerierungsleistung. Mit hoher Wahrscheinlichkeit lässt sich dieses Ergebnis mit der niedrigeren Lebenszeit der an der Anode entstehenden Hydroxylradikale erklären. Die Molekülstöße (drei Hydroxylradikale oder ein Hydroxylradikal mit einem Sauerstoffmolekül), die zur Bildung des Ozons notwendig sind, verringern sich anscheinend trotz der in der Regel bei höheren Temperaturen steigenden Brown´schen Molekularbewegung. Ein weiterer Faktor, der die annähernd linear abnehmende Ozonleistung bedingen kann, ist die mit steigender Temperatur sinkende Löslichkeit des Sauerstoffs (Höll, 2002), was über die Verknappung eines weiteren potentiellen Reaktionspartners ebenfalls Einfluss auf die Ozonleistung hat.

Für eine etwaige Extrapolation (z. B. bei Temperaturen knapp über dem Gefrierpunkt in Lagerkellern mit Raumkühlung) kann der Einfachheit halber statt der genaueren polynomischen auch die lineare Regression mit einem Regressionsfaktor von immer noch über 99 % verwendet werden.

Trotz der eindeutigen theoretischen Zusammenhänge zwischen **Druck** und Gaslöslichkeit erweist sich eine Erhöhung des Systemdrucks als wenig effizient. Da bei den vier sowohl hydraulisch, als auch elektrochemisch sehr unterschiedlichen Betriebszuständen die Unterschiede selbst bei einer Verdreifachung des Absolutdrucks (1 bar → 3 bar) im Bereich von ≤ 5 % des Absolutwerts liegen, folgt der Elektrodeneinsatz nicht dem Henry´schen Gesetz. Eine Erklärung hierfür ist, dass bei diesem Versuchsaufbau einer einfachen Durchströmung nur geringfügig mehr Ozon tatsächlich an der Elektrode gebildet wird bzw. abtransportiert wird, als auch tatsächlich vom Wasser unter atmosphärischem Druck aufgenommen werden kann. Dies führt zu der Erkenntnis, dass vermutlich nur hydraulische Optimierungen (s. 4.2) einen Einfluss auf die Generierungsleistung haben können, d. h. den Massenstrom an tatsächlich bildbarem Ozon erhöhen können.

Die Ursache für die höheren Ozonkonzentrationen in vollentsalztem Wasser gegenüber Leitungswasser bzw. generell in Wässern niedrigerer gegenüber höherer **Leitfähigkeit** liegt darin, dass in Wässern geringer Ionenkonzentration neben der Wasserelektrolyse

proportional weniger Konkurrenzreaktionen zur Ozonproduktion ablaufen. In „harten“ Wässern sind, aufgrund der dort enthaltenen Ionen wie z. B. Sulfat, oder Nitrat, diverse Nebenreaktionen möglich, die in Konkurrenz zur Ozonproduktion stehen. (Rychen, 2003) Zudem kann bereits gebildetes Ozon mit diesen Ionen Reaktionen eingehen und es kommt so zu einer weiteren Verminderung der Ozonkonzentration. (Förster, 2002)

Aufgrund der annähernd vollständig fehlenden Leitfähigkeit von vollentsalztem Wasser liegt an den Elektroden eine höhere Überspannung an; der Elektrolysestrom orientiert sich fast ausschließlich „direkt“ zur gegenüberliegenden Elektrode und muss somit das hochohmige Feststoffpolymer passieren. Dies führt ebenfalls zwangsläufig zu einer leicht erhöhten Ozonkonzentration. (Mangold, et al., 2011)

Durch den linearen Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Ozonleistung lässt sich die Elektrodenperformance für ein breites Spektrum der Leitungswässer in Brauereien abbilden.

Die annähernd exakt logarithmische **Aufbau**funktion der **Ozon**konzentration **in zyklischen Laboraufbauten** gibt einen guten Aufschluss über die späteren Versuche in realen Systemen, wie sie bei der Tankdesinfektion durchgeführt werden. Dieser mathematische Zusammenhang lässt zudem darauf schließen, dass mehrere Faktoren im Zusammenspiel eine vielleicht sogar lineare oder zumindest höhere Konzentrationssteigerung vermeiden. Im einfachen Durchlauf würde innerhalb derselben Zeit deutlich mehr Ozonmasse in Lösung gehen. Als vermutlich wichtigster Faktor ist die Halbwertszeit aufzuführen, deren Einfluss auch bei einer relativ hohen Umwälzzahl von 2/min spürbar ist. Eine weitere antagonistische Größe ist die Abreaktion eines Teils des Ozons an der kathodisch gepolten Stackseite. Hier können bereits generierte Ozonmoleküle reduziert werden. (Fabjan, 1975) Die eingesetzte Pumpe, die bei jeder Umwälzung passiert werden muss, kann ebenfalls Scherkräfte verursachen, die eine erhöhte Abreaktion des Ozons bedingen.

5.1.2 Elektrodenstackdauerbetrieb und Entkalkungsroutinen

Die im Ergebnisteil beschriebenen stromdichtenabhängigen **Spannungs- und** damit **Widerstandsverläufe** lassen diverse Interpretationen zu. Trotz der relativ geringen Versuchsdauer von 48 Stunden konnte vor allem bei der hohen Stromdichte ein deutlicher Widerstandsanstieg ausgemacht werden, der auf die beginnende Verkalkung der Elektroden schließen lässt. Bei der mittleren Stromdichte scheint dieses Phänomen zwar bereits nach wenigen Stunden Dauerbetrieb einzutreten, jedoch stabilisiert sich der Widerstand dann plateauförmig. Bei niedrigen Stromdichten stagnieren die Spannungswerte zumindest innerhalb der Versuchsphase, eine leicht fallende Tendenz lässt die Vermutung zu, dass die Verkalkung hier nicht oder nur in geringem Maße eintritt.

Grundsätzlich ist die Verfahrensweise der Umpolung, d. h., der Polarisationswechsel der Elektrode eine probate Methode, die Verkalkung einzudämmen. Dieser Mechanismus wird auch für dimensionsstabile Anoden (DSA) bei der elektrochemischen Hypochloriterzeugung beschrieben. (Kraft, et al., 1999) Augenscheinlich sind die Umpolungen jedoch nur bis zu mittleren Stromdichten in der Lage, annähernd alle Kalkanlagerungen durch die partielle Ansäuerung wieder abzulösen. Bei hohen Stromdichten wird der Prozess der Verkalkung nur verzögert. Dieser Trend wird ebenfalls durch die Ozonleistungsentwicklung über die Betriebsdauer (s. 4.1.6) bestätigt.

Im **Dauerbetrieb** ergeben sich bei BDD-Elektroden, die zur Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden, erhebliche Leistungsverluste. Abhängig von der Leitfähigkeit des Wassers setzen diese innerhalb von Wochen bis Monaten ein. Auffällig ist hierbei die starke Diskrepanz zwischen niedrigen und hohen Stromdichten. Gerade im Bereich der hohen Stromdichten differieren die Werte neuwertiger im Vergleich zu länger genutzten Elektroden mit 50 – 60 % Unterschied stark, während im niedrigen Stromdichtenbereich keine bzw. nur geringe Leistungsabsenkungen bemerkbar sind. Ein Grund hierfür kann ebenfalls die Einlagerung von Kalk in die Membran und in die Arbeitszonen zwischen Membran und Elektrode sein. (Becker, et al., 2008) Da sowohl Carbonate, als auch Hydrogencarbonate als effektive Radikalfänger gelten, reagieren viele der eigentlich für die weitere Reaktion zum Ozon bestimmten Hydroxylradikale bereits vorzeitig ab. (Belke, 2010) Auch die räumliche Verblockung der Arbeitszonen, also der elektrochemisch günstigsten Bereiche zwischen Elektrode und Protonenaustauschmembran, kann eine negative Auswirkung auf die Ozonmassenbilanz haben. Werden die „aktiven Zentren“ (Kontaktstelle zwischen Membran und Elektrode) von einer Kalkschicht umgeben, kann z. B. gelöster Sauerstoff nicht mehr in dem Maße in Richtung der Hydroxylradikale diffundieren, was eine der Ozongenerierungsmöglichkeiten hemmt.

Die bereits in der Praxis festgelegte **Umpolzeit** von 4 Minuten führt zu den besten Ergebnissen hinsichtlich der Ozonproduktion und der Verkalkungsaffinität des Elektrodenstacks. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die vorher anodisch polarisierten Elektroden direkt nach jeder Umpolung kathodisch gepolt sind und die Elektrodenumgebung dadurch leicht „angesäuert“ wird. (Haar, 2010) Dies macht sich bei häufigem Umschalten mit kurzen Umpolintervallen von 4 Minuten positiv bemerkbar, wirkt sich jedoch bei längeren Umpolintervallen von 15 und 30 Minuten nicht mehr auf die Ozonproduktion aus. Eine Verkürzung des Umpolintervalls hat aber auch eine Auswirkung auf die Lebensdauer der BDD-Elektroden, da diese in der praktischen Anwendung nach ca. 10000 Umpolintervallen an Leistungsfähigkeit verlieren. (Fryda, 2009)

Durch die Reinigung mit Säure kann auch ein augenscheinlich stark verkalkter Stack wieder entkalkt und auch die Ozonleistung wieder gesteigert werden. Favorisiert wird die mindestens 2stündige Behandlung mit 1molarer Salzsäure, wobei ein Entkalken mit Essigsäure oder Zitronensäure (jeweils 1molar) auch zufriedenstellende Ergebnisse liefert. Der Austausch der Membranen gegen neue Membranen führt zu einer weiteren deutlichen Steigerung der Ozonleistung. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Nafion-Membranen durch die Reinigung mit (in diesem Fall) Salzsäure nicht vollständig entkalkt bzw. wieder vollständig für die Ozonproduktion reaktiviert werden können. (Mangold, et al., 2011) Daraus kann wiederum gefolgert werden, dass eine Verblockung und/oder Alterung der Membranen die Ozonproduktion eines BDD-Stacks stark herabsetzten kann und dies nur durch einen konsequenten turnusgemäßen Tausch kompensiert werden kann.

5.2 Konzeption und Konstruktion des Reaktorgehäuses

5.2.1 Bewertung der Versuche auf Laborebene

Durch den Einsatz des in den Ergebnissen beschriebenen **optisch zugänglichen Reaktorgehäuses** werden die grundlegenden Versuche zur hydraulischen Optimierung ermöglicht. Diese optische Zugänglichkeit erweist sich gerade bei den kinetischen

Untersuchungen als sehr günstig, da z. B. der Effekt des Carnot´schen Stoßes auch visuell bewertet werden kann. Zudem ist die Kontrolle der Färbung / Trübung bei Suspensionsversuchen als positiv zu werten.

Versuche zur Performancesteigerung

Bei rein **volumenstrom**bezogener Betrachtung der Versuchsergebnisse erscheint die Überschreitung von 4 l/min als sehr sinnvoll, da bis dorthin eine klare Effizienzsteigerung erreichbar ist. Überträgt man diese Überlegung auf die dimensionslose Reynoldszahl, ist ersichtlich, dass gerade im unteren Leistungsbereich durch die Erhöhung der **Turbulenz** Stromausbeuten erreicht werden können, die sogar deutlich über den Herstellerangaben liegen. Diese Leistungsbereiche sind jedoch aufgrund des hohen Preises für die Diamantbeschichtung noch uninteressant. Im üblichen Leistungsbereich, der über eine Stromdichte zwischen 50 und 150 mA/cm^2 Projektionsfläche definiert wird, erkennt man eine deutliche Steigerung der Stromausbeute im turbulenten Strömungsbereich, der vor allem im unteren Leistungsbereich negative Formen annimmt. Folglich sollte bei einer gewöhnlich dimensionierten Elektrode in jedem Fall eine Reynoldszahl > 2320 angestrebt werden, wobei eine erhebliche Steigerung nur zu marginalen Ausbeutezugewinnen führt. Dem wurde auch durch die Normierung des Volumenstroms auf 4 l/min für die folgenden Laborversuche Rechnung getragen.

Bezieht man in die Betrachtung der Elektrodeneffizienz bei unterschiedlichen **Anströmwinkeln** die Konfidenzintervalle der einzelnen Messungen mit ein, so ist der Unterschied zwischen der „senkrechten“ (90°) und „parallelen“ (0°) Elektrodenstellung nicht ausschlaggebend. Sowohl bei relativ neuer, als auch bei bereits gealteter Elektrode sind die Ergebnisse in ähnlichen Bereichen. Allein ein Winkel zwischen diesen beiden Extremfällen wird aufgrund des deutlicheren Unterschiedes ausgeschlossen. Für die erste Reaktorstudie wird die „senkrechte“ Anströmung als Optimum ausgewählt.

Bei Ausnutzung des Carnot´schen Effekts resultiert eine deutlich höhere Ozoneffizienz gegenüber der **Düsenarmatur** mit konischem Ausfluss. Gerade im Bereich von 25 und 50 mbar Druckverlust bzw. Differenzdruck ist ein eindeutiges Maximum bzw. Optimum zu erkennen, weshalb auch in einer realen Anlage ein Druckverlust in dieser Größenordnung angestrebt werden sollte. Die Summe der oben beschriebenen Erkenntnisse führt zu einer ersten Reaktorkonfiguration, die im Ergebnisteil dargestellt ist

5.2.2 Konstruktion und Validierung 1. Reaktorstudie

Trotz der tadellosen Ergebnisse auf Laborebene lässt die Betrachtung im halbtechnischen Maßstab deutlich bessere Einschätzungen bezüglich einer Strömungsverteilung zu, gerade in Anbetracht der Tatsache, dass in der Realität fast immer mehrere Elektroden zu großen Stacks (Hampel, et al., 2005) zusammengefasst sind, was im Labormaßstab mangels benötigter Elektrodenfläche nicht der Fall ist.

Ein weiterer, sehr wichtiger Punkt ist die Plausibilität der Konstruktionen, d. h., dass auch die Baubarkeit einer solchen Studie erst auf Fertigungsebene geprüft werden muss. So können z. B. nicht hygienic-design-gerechte Stellen z. T. erst durch die und an der plastischen Verwirklichung von Konstruktionen ermittelt und eliminiert werden. (Hofmann, 2006)

Mit der Konstruktion sind sämtliche Erkenntnisse aus dem Labormaßstab umgesetzt worden, die darauf folgende Validierung zeigt jedoch eklatante Unterschiede in der Praxisperformance auf.

Man erkennt ein deutliches Effizienzdefizit zur Nominalleistung, die bei 120 Ampere bei 6 g/h liegen sollte. Hier werden auch bei relativ hohen Volumenströmen von bis zu 10 m^3/h nur in etwa 66 % der Nominalleistung erreicht. Zudem kann auch durch eine drastische Erhöhung des Volumenstroms keine Steigerung der Ozonleistung oder Stromausbeute mehr bewirkt werden. Dies lässt sich momentan nur dadurch erklären, dass es sich bei den in der Praxis verwendeten BDD-Elektroden immer um eine Stackbauweise handelt, was auf Laborebene schwierig zu simulieren ist. Die Auftragung der Stromausbeute gegen die Reynoldszahl zeigt wiederum die deutliche Abweichung von den Laborversuchen, bei denen im oberen Stromdichtenbereich eine Überschreitung der kritischen Reynoldszahl für einen deutlichen Effizienzanstieg sorgte. Die verhältnismäßig gut passenden logarithmischen Funktionen lassen die Ableitung zu, dass höhere Volumenströme an Elektrodenstacks zwar tendenziell zu Effizienzsteigerungen führen, diese Effekte aber sehr stark abflachen und irgendwann in eine Plateauphase übergehen.

Aufgrund dieser Zusammenhänge wird eine weitere Optimierungsphase mit einem optisch zugänglichen Reaktor im Praxismaßstab durchgeführt. Dies soll die Möglichkeit bieten, die Strömungsverteilung über Farbinjektionen besser nachvollziehen zu können und in der Ausführung als Baukastensystem die optimalen Abstände zwischen den Einzelelektroden und der äußeren Elektroden und dem Reaktorrechteck herstellen zu können.

5.2.3 Bewertung der Versuche im Praxismaßstab und finale Reaktorstudie

Die Konstruktion des optisch zugänglichen PVC-Reaktors für die Validierungen im Praxismaßstab orientiert sich stark an der ersten Reaktorstudie, mittels der trotz der Effizienzdefizite bereits diverse Probleme wie die mechanische Stabilisierung oder die Strömungskanalisierung anteilig gelöst werden konnten.

Die nochmalige Verengung der durchströmten Fläche ist als positiv für geringe Volumenströme zu betrachten; höhere Reynoldszahlen hatten gemäß bisherigem Kenntnisstand nie zu einer Senkung der Ozonleistung geführt.

Allein durch die Vergleichmäßigung der Abstände innerhalb des Reaktors kann bereits eine Leistungssteigerung von ca. 10 % gegenüber der ersten Reaktorstudie erreicht werden. Dies bewirkt als erste Neuerung beim Reaktorbau die Anpassung des inneren Rechteckrohres an die jeweilige Elektrodengröße und eine exakte Fixierung des Stacks in diesem Rechteckrohr.

Die Versuche zur hydraulischen Optimierung lassen weitere Schlüsse zu, die die Konstruktion nicht nur eines finalen Reaktordesigns, sondern auch einer vollständig optimierten Elektrolysezelle praxisrelevanter Größe ermöglichen.

Die **Anströmhöhe** nimmt keinen oder nur sehr geringen Einfluss auf die Generierungsleistung, weshalb bei der Konstruktion des finalen Konzepts zugunsten des Maximaldrehmoments an der Minimierung der Stromfahnenlänge festgehalten wird. Gleichermaßen sind weder die Vergrößerung des **Elektrodenabstandes**, noch der Wechsel vom frontalen auf den parallelen **Anströmwinkel** zielführend. Wie bereits im Labormaßstab vermutet, schneidet die frontale Anströmung in Kombination mit dem Standardelektrodenabstand deutlich am besten ab.

Die Versuche zur **Strömungslenkung** ergeben eine über 10%ige Verbesserung der Elektrodenperformance bei der doppelten Anströmung im 90°-Winkel und der vierfachen Anströmung. Aus Kostengründen bei einer späteren Serienfertigung wird die 90°-Variante bevorzugt. Dadurch wird das Ergebnis der Anströmrichtung (frontal) wiederum eliminiert, da bei einer doppelten Anströmung im 90°-Winkel sowohl frontal, als auch parallel angeströmt wird.

Im Leistungstest dieser optimalen Variante wird deutlich, dass durch die Auswahl möglichst enges Rechteckinnenrohr zur direkten Stackfixierung – minimale Anströmhöhe – Standardelektrodenabstand – doppelte Anströmung im 90°-Winkel insgesamt über 20 % Ozonleistung gewonnen werden können. Im Gegensatz zu den Laborversuchen kann zwar die Nominalleistung des Stacks nicht ganz erreicht werden, jedoch ist das vorliegende Ergebnis zufriedenstellend. Unter Einbeziehung des Elektrodenalters geht man derzeit von gut 90 % der Nominalleistung aus, was ebenfalls durch einen Leistungstest mit einer neuen Elektrode bestätigt werden konnte. Hier konnten bei 120 A, also 6 g/h Nominalleistung, maximal 5,5 g Ozon pro Stunde hergestellt werden.

Erstaunlicherweise ergibt sich bei der Auftragung der Ozonleistung gegen die Reynoldszahl ein zumindest für die bisherigen Untersuchungen atypisches Bild. Die lineare Regression als korrekteste Modellfunktion bestätigt jedoch auch die Kernaussage, dass höhere Volumenströme aufgrund des Abtransports der Ozonbläschen eine bessere Elektrodenperformance bewirken. Ändert man die Auftragungsweise, so weist die Analyse eine starke Ähnlichkeit zu den Laborversuchen auf, in denen ebenfalls allein durch die Überschreitung einer bestimmten Reynoldszahl eine erhebliche Steigerung der Ozonleistung möglich war. In den Praxisversuchen liegt besagte Reynoldszahl bei etwa $1{,}3 \times 10^4$, ein in der Praxis mitunter leicht erreichbarer Wert. Die Strömung sollte nach Möglichkeit sowieso Werte $\geq 10^5$ ermöglichen, um Vorgaben des Hygienic Designs zu erfüllen. (Bendlin, et al., 2004)

Die **Farbinjektionen** führen trotz der nur subjektiven Bewertungsmöglichkeit zur Entscheidung, bereits durch aufgeweitete Wasserzu- und –abläufe eine Strömungshomogenisierung zu bewirken. Auffälligerweise entstehen die Zonen mangelnder Strömungsgeschwindigkeit gerade in den Bereichen des Reaktors, die sich auf einer Linie mit der bisher vorgesehenen An- und Abströmung befinden. Deshalb erfolgt diese Maßnahme über eine Aufreduzierung und Vergrößerung der betreffenden Flansche auf ein Maß knapp unter dem Außenmaß des Rechteckinnenrohrs.

Bei der Konstruktion der schlussendlichen Reaktorkonfiguration wurden alle diese Punkte berücksichtigt und implementiert.

5.2.4 Beurteilungsmatrix Druckraumfüllung

	Füllmaterial Druckraum (inkompressible Medien)		H_2O mit $NaHSO_3$	Mineralöl	Pflanzenöl	Thermoplaste	Duroplaste	Beton/Gips	Glycerin	Ethanol 70 Vol %	Paraffin
	Bewertungskriterium	**Bewertungsfaktor**									
1	Alterung/Beständigkeit	3	7	9	6	10	10	9	8	8	9
2	Preis	2	10	7	8	6	3	9	6	8	8
3	Schwindung	4	10	10	10	6	4	7	8	10	2
4	Wartungsfreundlichkeit/-freiheit	3	7	8	8	10	10	10	7	9	10
5	Verarbeitung	3	10	8	9	1	6	4	6	10	6
6	mechanische Eigenschaften	3	10	10	10	8	8	7	9	10	9
7	physiologische Unbedenklichkeit	1	10	8	10	9	7	9	9	9	9
8	Recycling/Entsorgung	1	10	7	9	8	3	8	8	9	8
9	verfahrenstechnische Unbedenk.	4	8	1	6	7	7	9	7	6	7
10	Verhalten bei Betriebstemperatur	4	10	10	9	9	9	10	1	10	9
	Erreichte Gesamtpunktzahl		**254**	**Ausschluss**	**234**	**204**	**198**	**229**	**Ausschluss**	**249**	**Ausschluss**
	Mögliche Gesamtpunktzahl		**280 Punkte**								

Abbildung 133: Bewertungsmatrix Druckraumfüllung

faktorielle Gewichtung	
Die Bewertungsfaktoren dienen zur Untergliederung der einzelnen Bewertungskriterien entsprechend ihrer Wichtigkeit. Folgende Staffelung wird verwendet:	
Bewertungsfaktor **1**	für Kriterien mit niedrigster Priorität
Bewertungsfaktor **2**	für Kriterien mit untergeordneter Wichtigkeit
Bewertungsfaktor **3**	für Kriterien mit bedeutender Wichtigkeit
Bewertungsfaktor **4**	für Kriterien mit höchster Priorität

	Detaillierte Beschreibung der Matrixkomponenten, Unterkriterien
1	Ist eine dauerhafte Füllung ohne Medienwechsel möglich?
2	Preis für Druckraumfüllung
3	Schwindung der Füllung nach Einbringen in Druckraum (bei Bewertung ≤ 3 folgt Ausschluss)
4	Wie aufwendig ist der Wechsel des Mediums bzw. kann dieser unterbleiben?
5	Wie aufwendig ist das Einbringen des Mediums in den Druckausgleichsraum?
6	Wie ist die Eignung des Mediums in Bezug auf z. B.: Druckstabilität, Zähigkeit, Lastwechsel etc.?
7	Ist die Verarbeitung des Mediums mit Risiken verbunden?
8	In welchem Umfang ist eine Demontage bzw. Recycling des Füllmaterials möglich?
9	Ist ein Eintritt des Füllmediums in den Prozess als kritisch anzusehen? (bei Bewertung ≤ 3 folgt Ausschluss)
10	Ungünstige Materialeigenschaften bei üblichen Betriebstemperaturen? (bei Bewertung ≤ 3 folgt Ausschluss)

	Detaillierte Begründung Bewertungsfaktor
1	Für einen wartungsarmen Betrieb sind Alterung/Dauerbeständigkeit wichtig
2	Preis für Druckraumfüllung untergeordnet, da Füllung dauerhaft im Reaktor verbleiben soll
3	Schwindung nach Befüllung unzulässig, da Kraftweiterleitung Reaktor-Gehäuse nicht gewährleistet
4	Hohe Bewertung für Wartungskriterium, da Personalaufwand = Folgekosten
5	Hohe Gewichtung, da Druckraumöffnung für zähviskose Füllung nicht ideal, d.h. hoher Aufwand
6	Hohe Gewichtung, da Betriebsfestigkeit gewärleistet sein muss
7	Niedrige Wertung, da entsprechende Schutzmaßnahmen erfolgen können
8	Relativ niedrige Bewertung, da Entsorgung einmaliges/seltenes Ereignis
9	Ausschlusskriterium, da Störungen des Betriebs möglich. Evtl. Schadenersatzforderungen
10	Ausschlusskriterium wegen möglichem Anlagenausfall, z. B. bei Erreichen des Erstarrungspunktes (Ausdehnung)

Punkteverteilungssystem	
Die Punkte dienen zur direkten, vergleichbaren Bewertung der einzelnen Kriterien unter Berücksichtigung der o.g. Faktoren. Um eine feine Untergliederung zu erreichen, wurde eine Punktestaffelung von 0 - 10 Punkten herangezogen.	
0 Bewertungspunkte	grober Verstoß gegen Kriterium
1 Bewertungspunkte	Kriterium mangelhaft erfüllt - Tendenz grober Verstoß
2 Bewertungspunkte	Kriterium mangelhaft erfüllt - Tendenz ausreichend
3 Bewertungspunkte	Kriterium ausreichend erfüllt - Tendenz mangelhaft
4 Bewertungspunkte	Kriterium ausreichend erfüllt - Tendenz befriedigend
5 Bewertungspunkte	Kriterium befriedigend erfüllt - Tendenz ausreichend
6 Bewertungspunkte	Kriterium befriedigend erfüllt - Tendenz gut
7 Bewertungspunkte	Kriterium gut erfüllt - Tendenz befriedigend
8 Bewertungspunkte	Kriterium gut erfüllt - Tendenz sehr gut
9 Bewertungspunkte	Kriterium sehr gut erfüllt, jedoch nicht maßstabsetzend
10 Bewertungspunkte	Kriterium in vollem Umfang sehr gut erfüllt, Maßstab

Abbildung 134, 135, 136 und 137: Erläuterungen zur Bewertungsmatrix

Erläuterungen zur Bepunktung

Alle im Folgenden aufgeführten Informationen stammen aus (Roempp Online Datenbank, 2011).

Alterung/Beständigkeit

Die Alterung ist bei keinem Material bis auf Pflanzenöl ein problematischer Faktor. Pflanzenöl kann mit der Zeit „ranzig“ werden, d. h. einer Lipidoxidation unterliegen und muss ggf. deswegen ausgetauscht werden. Bei allen anderen Füllungen werden keine oder nur unkritische Alterungserscheinungen erwartet. Das Gehäuse ist luftdicht und lichtundurchlässig, es werden moderate Betriebstemperaturen (ca. 2-30°C) vorausgesetzt.

Preis

Die Referenz als günstigste Füllung ist hier das Wasser mit Natriumbisulfit zu sehen. Eine derartige Füllung sollte im vorliegenden Fall weniger als einen Euro ausmachen. Demgegenüber stellt das Duroplast teuerste Alternative. Eine Füllung mit z. B. einem Polyestergießharz schlüge mit ca. 80 € zu Buche.

Schwindung

Unter Schwindung versteht man bei Kunstoffen die Verkleinerung des Volumens durch beispielsweise höhere Packungsdichte der Makromoleküle infolge Kristallisation oder Vernetzung (in der Praxis ist meistens auch von Schrumpfung die Rede). Bei der Schwindung verkleinert sich also das Volumen eines Bauteils, die Maßhaltigkeit verändert sich ebenfalls, die Gestalt bleibt erhalten.

Amorphe Materialien (z.B. PS, PC, PVC und PPO) liegen im Schwindungsniveau bei ca. 0,3 – 0,9%. Wesentlich größer ist die Bandbreite der Schwindungswerte bei teilkristallinen Kunststoffen (0,4 – 3% z.B. PE, PP, POM, PA).

Bei Duroplasten wie z.B. Epoxid-Gießharzen ist die Schwindung wiederum weniger ausgeprägt, weshalb diese eine bessere Eignung als Füllmaterial aufweisen. Paraffin hat von allen zu überprüfenden Materialien die ausgeprägteste Schwindung. Beton schwindet beim Trocknen um ca. 0,5%, was aber durch den Zusatz von Gips kompensiert werden kann. Bei der Trocknung von reinem Gips findet sogar eine negative Schwindung von ca. 1% statt. Durch die Kombination von Beton und Gips kann eine Schwindung deswegen annähernd ausgeschlossen werden.

Wartungsfreundlichkeit/-freiheit

Beim Punkt Wartungsfreundlichkeit fallen nur Materialien negativ auf, die einer mikrobiologischen Kontamination unterworfen sind und somit turnusmäßig ausgetauscht werden müssten.

Verarbeitung

Die Verarbeitung bzw. das Einbringen in den Druckraum ist bei Wasser denkbar einfach. Deutlich aufwändiger ist eine Füllung mit z. B. Thermoplasten. Zunächst muss das Reaktorgehäuse und der Kunststoff auf Temperatur gebracht werden, danach erfolgt erst die eigentliche Extrusion im Reaktordruckraum. Für diesen Vorgang müssen spezielle Anlagen gemietet oder angeschafft werden, was eine Füllung mit thermoplastischen Kunststoffen unwirtschaftlich macht. Bei einer Füllung mit Paraffin wären zwar ähnliche

Prozessbedingungen erforderlich, jedoch kann zumindest auf spezielle Anlagen zur Extrusion verzichtet werden.

Mechanische Eigenschaften

Bei den mechanischen Eigenschaften sind die flüssigen Stoffe im Vorteil. Sie unterliegen keinen mechanischen Spannungen oder Materialfehlern. Phänomene wie Rissbildung oder Lunker können ausgeschlossen werden.

Physiologische Unbedenklichkeit

Für die Bewertung der physiologischen Unbedenklichkeit spielen Gefahrenquellen bei der Verarbeitung und Wartung eine Rolle. Bei der Verarbeitung von Thermoplasten werden hohe Temperaturen erreicht. Bei unsachgemäßer Handhabung können Verbrennungen nicht ausgeschlossen werden. Bei der Verarbeitung von Duroplasten gasen flüchtige Komponenten aus, die unter Umständen Lunge und Schleimhäute reizen.

Recycling/Entsorgung

Ein Recycling von Duroplasten ist nicht möglich. Diese können lediglich einer thermischen Verwertung zugeführt werden. Mineralöl kann wiederaufbereitet werden oder aber auch thermisch genutzt werden. Verbrauchtes Wasser könnte ohne Bedenken in die Kanalisation geleitet werden.

Verfahrenstechnische Unbedenklichkeit

Hier sind tendenziell alle festen Stoffe im Vorteil. Flüssige Stoffe können nahezu unbemerkt durch z. B. Korrosionsspalte in den Prozess gelangen und das Verfahren stören. So würde z.B. ein Eintrag von Mineralöl in den Prozess eines lebensmittelverarbeiteten Betriebes schwerwiegende Konsequenzen nach sich ziehen. Außerdem kann die Beladung des Prozessmediums mit organischen Verbindungen ozonzehrend wirken und den ursprünglichen Zweck der Ozonisierung, die Desinfektion, praktisch verhindern.

Änderung Materialeigenschaften bei schwankender Betriebstemperatur

Hier ist nur reines Glyzerin auffällig, das seinen Schmelzpunkt bei 18,2°C hat. Eine potentielle Änderung des Aggregatszustandes – wenn auch nur partiell bei Wassergemischen – ist im Betrieb nicht erwünscht.

Trotz aller Alternativen stellt sich auch in obiger Matrix mit gewichteter Bewertung ein Gemisch aus destilliertem Wasser und Natriumbisulfit als das Mittel der Wahl dar. Im Zusammenspiel mit der einwandfreien Kontrolle des Druckraumes nach 6 Monaten Lauf- bzw. Standzeit wird deswegen momentan diese Variante favorisiert und weiterhin verwendet. Als Alternative kristallisiert sich eine ca. 70%ige Ethanollösung heraus, die in der Bewertung nur geringfügig schlechter abschneidet.

5.3 Konstruktion und Bau der Demonstrationsanlage für die Oberflächendesinfektion

Die Anlagenleistung wird gemäß dem durchgeführten **Scale-Up** final auf 16 g/h festgelegt, um auf Eventualitäten reagieren und durch die Minimierung des Stromes das Optimum der Desinfektion finden zu können. Die Aufteilung dieser 16 g/h Nominalleistung erfolgt auf drei Stränge, ein Strang mit 4 g/h und zwei Stränge mit 6 g/h Maximalleistung.

Alle **GMP**-Richtlinien zum Aufbau von CIP-(Desinfektions-)Anlagen, die bereits in 2.6 erläutert wurden, werden im Verlauf des Demonstratorenbaus als absolute Maximen angesehen. Auf die generelle Materialauswahl wurde bereits eingegangen (s. 4.2), sämtliche Verbindungen und hygienerelevanten Positionen im System werden ebenfalls gemäß Richtlinien erfüllt. Die Oberflächengüten der Verrohrung, Armaturen und Schweißnähte werden durch Orbitalschweißungen sichergestellt, kritische Stellen über eine Nachpolitur auf eine genügende Oberflächenrauigkeit eingestellt. Die chemische Reinigung und Passivierung sorgt für die notwendige Langlebigkeit dieser Qualität. Eine Entgasung der Anlage via Schwimmerentlüftung, der integrierte Trockenlaufschutz, sterilisierbare Probenahmeventile und die ozonstabile Systemverschlauchung stellen zum einen Schutzvorkehrungen dar, zum anderen gewährleisten sie aber auch die reibungslose Validierung der Anlage ohne vermeidbare Querbeeinflussungen.

Durch die Auswahl der Hauptnennweite DN 50 und der Nennweite DN 25 für die Einzelstränge wird die Demonstrationsanlage jeglicher Forderung nach hydraulischer Korrektheit gerecht. Der Anlagenmaximalvolumenstrom wird zwar durch die Aufteilung auf drei Stränge mit besagter Nennweite zwar auf 15,9 m^3/h gesenkt; er muss aber auch aufgrund der Charakteristik der Reinigungs- und Desinfektionsarmaturen nicht höher als dieses Maximum liegen.

Die Bohrungen der Carnot-Armaturen (30 mm für die Hauptnennweite DN 50 und 17 mm für Nennweite DN 25) sind bis auf die leistungsproportionale Volumenstromauslegung des 4-g/h-Reaktors im Optimalbereich der Laborversuche (25 mbar $\leq \Delta p \leq$ 50 mbar).

Die Geschwindigkeit von 0,41 m/s in der Überschuss-Gasleitung befindet sich absolut im Normbereich für die Förderung von Gasen in Rohrleitungen; es können keine Kondensationen, hervorgerufen durch Rohrreibungsverluste und daraus resultierende Druckdifferenzen, auftreten.

Aus der Feinkonzeption und den in den Ergebnissen beschriebenen Armaturen und Verfahrensweisen entsteht das Gesamtkonzept der bereits in 3.6.3 beschriebenen Anlage samt der vollkommen an das Anforderungsprofil einer Oberflächendesinfektion mittels elektrolytisch generierten Ozons angepassten **Steuerung**.

Während der Demonstrator im Handbetrieb für sämtliche Validierungen nutzbar ist und über ein breites Spektrum an unterstützenden Funktionen verfügt, ist der Automatik- und Desinfektionsbetrieb bereits als Programmabfolge für die späteren Desinfektionen vorgesehen. Die intuitive Steuerungslogik und die klar definierten Berechtigungsebenen ermöglichen dem jeweiligen Nutzer die problemlose Steuerung, die mittels Remote-Zugriff sogar von einem Spezialisten als „Administrator“ – bei Bedarf auch aktiv – überwacht werden kann. Alarm- und Warnmeldungen verhindern zudem eine Fehlbedienung, sind selbsterklärend und zeigen z. B. das Ende der Lebenszeit der Elektrodenstacks oder Kabelbrüche an.

5.4 Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Oberflächendesinfektion

5.4.1 Ozonauf- und –abbau in realen zyklischen Systemen

Das logarithmische Verhalten des **Ozonaufbau**s ist über zwei Phänomene erklärbar. Einerseits wird immer eine ähnliche Ozonmenge und -masse pro Zeiteinheit gebildet, andererseits wird durch den exponentiellen Abbau in höheren Konzentrationsbereichen und durch die kathodische Reduktion an den Diamantelektroden das entstandene Ozon wieder degradiert. Da sich nach einer gewissen Zeit und vor allem ab einer gewissen Ozonkonzentration ein Gleichgewicht zwischen Ozonbildung und -zerstörung und damit ein stationärer Wert einstellt, ist die logarithmische Funktion zeitlich vermutlich nur bedingt weiterführbar. Darauf wird jedoch nicht näher eingegangen, weil längere Ozonexpositionen in der Praxis, vor allem bei einer CIP-Reinigung, nicht vorkommen sollten und auch nicht angestrebt werden.

Da logarithmische Funktionen jeweils zwei Parameter beinhalten, gestaltet sich der direkte Vergleich der Funktionen als komplex. Hinzu kommt noch, dass ein vermutetes Offset (entspricht in diesem Fall einer Verschiebung der Kurven nach unten und kommt zu Stande, da die Diamantelektroden bei sehr geringen Stromstärken noch kein oder nur sehr wenig Ozon erzeugen) auf diese Weise nicht bestimmt werden kann.

Durch Berechnung der Ozonkonzentrationen dreier frei gewählter Zeitpunkte entsteht bei Auftragung der Ozonkonzentration gegen die verwendete Stromstärke (statt der Elektrolysezeit) Abbildung 138. In Tabelle 38 sind die berechneten Werte einsehbar.

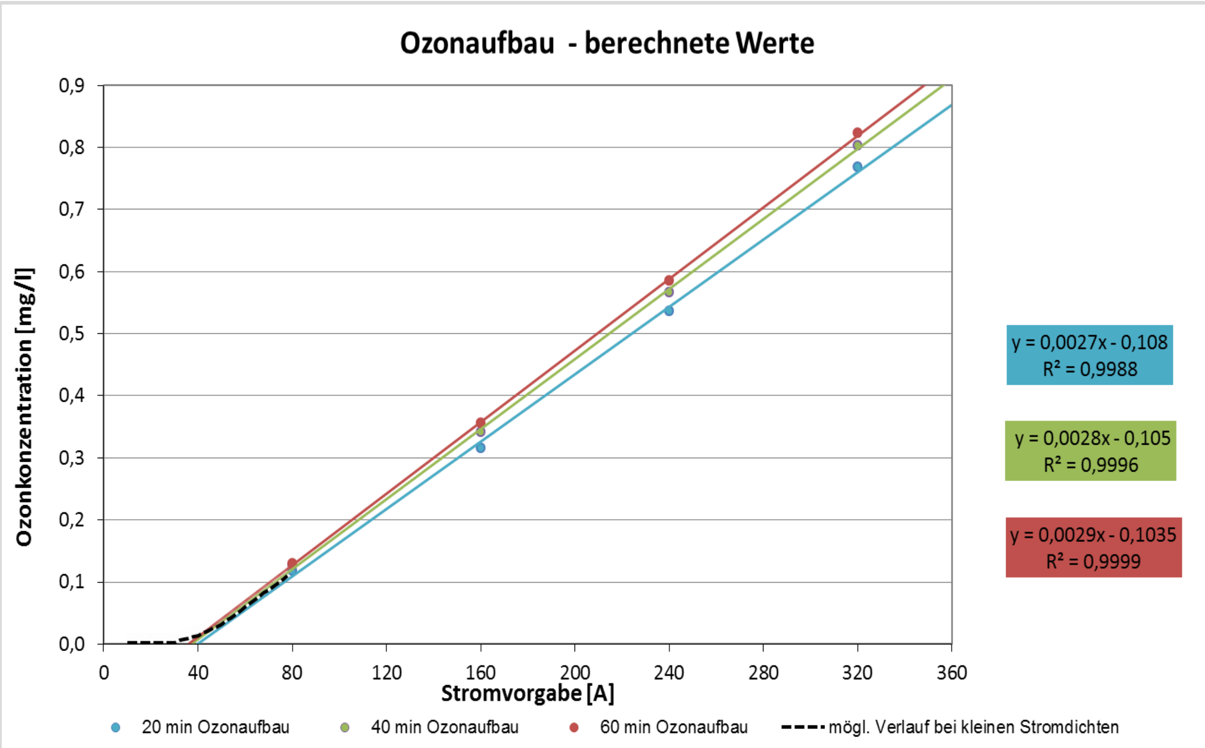


Abbildung 138: Berechnete Werte Ozonaufbau

Tabelle 38: Wertetabelle für Abbildung 138

		C_{Ozon} [mg/l] für		
Stromvorgabe	**Funktion**	**t = 20 min.**	**t = 40 min.**	**t = 60 min.**
80 A	$y = 0{,}111 \cdot \ln(x) + 0{,}846$	0,118	0,126	0,130
160 A	$y = 0{,}360 \cdot \ln(x) + 2{,}083$	0,316	0,341	0,356
240 A	$y = 0{,}439 \cdot \ln(x) + 4{,}049$	0,536	0,567	0,585
320 A	$y = 0{,}501 \cdot \ln(x) + 6{,}180$	0,768	0,803	0,823

In obiger Abbildung 138 lässt sich nun eine Linearität zwischen der Stromvorgabe und der daraus resultierenden Ozonkonzentration erkennen, wobei alle drei Linearisierungen hervorragenden Modellvorstellungen entsprechen. Das bedeutet, dass die Logarithmuskurven in Abbildung 95 (s. 4.4.1) zur Stromvorgabe proportional nach oben verschoben sind. Mit diesem Modell kann für beliebige Stromstärken zu den ausgewählten Zeiten die jeweilige Ozonkonzentration berechnet werden. Beispielhaft werden in Tabelle 39 für die drei ausgewählten Zeitpunkte die zugehörigen Konzentrationsgleichungen angegeben.

Tabelle 39: Konzentrationsgleichungen für ausgewählte Zeitpunkte

Zeitpunkt	**Konzentrationsgleichung**
t = 20 min.	$C_{Ozon}\,[{}^{mg}\!/\!_{l}] = 0{,}027 \cdot Strom\,[A] - 0{,}108$
t = 40 min.	$C_{Ozon}\,[{}^{mg}\!/\!_{l}] = 0{,}028 \cdot Strom\,[A] - 0{,}105$
t = 60 min.	$C_{Ozon}\,[{}^{mg}\!/\!_{l}] = 0{,}029 \cdot Strom\,[A] - 0{,}1035$

Mithilfe dieser Gleichungen kann nun auch das Offset berechnet werden. Die Gleichungen sollten idealerweise einen gemeinsamen Schnittpunkt mit der x-Achse haben, der das Offset darstellt. Dieser gemeinsame Schnittpunkt wird mit den Versuchswerten annähernd erreicht und man erhält einen gemittelten und gerundeten Wert von 37,7 A. Wenn diese Stromstärke leistungsbezogen auf die drei Elektroden verteilt wird, erhält man für jeden 6g/h-Elektrodenstack gerundet 14,1 A und für den 4g/h-Stack 9,5 A. Dieses berechnete Offset lässt sich nicht direkt in die Praxis übertragen, da die Ozonerzeugung bewiesenermaßen nicht scharf abgegrenzt werden kann. (Mangold, et al., 2011) Es wird bereits bei sehr geringen Stromstärken bzw. -dichten Ozon erzeugt, allerdings steigt die Ozonerzeugungsrate bei geringeren Stromstärken nicht linear und nicht so stark an, wie z.B. im dreistelligen Stromdichtenbereich. Diese Überlegung wird in Abbildung 138 mit der gestrichelten Kurve angedeutet. Die Versuche zeigen jedoch durchgehend, dass man spätestens ab 80 A mit einer linearen Steigung rechnen kann.

Das Phänomen des Konzentrationsplateaus in der **Ozonabbau Phase I** kann damit erklärt werden, dass durch die Feinverteilung des Wassers mittels der Sprühkugel, was einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche entspricht, in der Ozonabbauphase I gasförmiges Ozon im Tank absorbiert werden kann. Dieses Ozongas wird im Ozonaufbau wiederum durch die Verteilung des höher mit Ozon beladenen Wassers durch die Einwirkung von Scherkräften

ausgetrieben. Die Absorption steht im Gleichgewicht mit der gleichzeitig stattfindenden Degradierung des Ozons zu Sauerstoff, so dass die Ozonkonzentration im Wasser kaum abnimmt. Der leichte Abfall der 320 A Kurve liegt vermutlich daran, dass sich das Gleichgewicht bei relativ hohen Ozonkonzentrationen in Richtung Degradierung verschiebt und somit in Summe Ozon abgebaut wird.

Als zweite Betrachtungsweise ist in Tabelle 40 dargestellt, wie stark die jeweiligen Abnahmen der Ozonkonzentrationen von der 61. zur 62. Minute ausfallen. Dieser Vergleich ist gerade auch deswegen relevant, da der Vorgang der „Ozonentgasung“ an der Reinigungsarmatur permanent, d. h. bei jedem Umlauf geschieht, und somit festgelegt werden kann. Die Zeitwerte der Konzentration entsprechen wiederum der Modellkurve, um die Auswirkung eventueller Messfehler einzudämmen.

Tabelle 40: Verbleibende Ozonkonzentrationen bei Elektrodenabschaltung

	C_{Ozon} [mg/l] für		
Stromvorgabe	**t = 61 min.**	**t = 62 min.**	**$C_{Ozon,\ verbleibend}$ [%]**
80 A	0,122	0,033	27,0
160 A	0,362	0,155	42,8
240 A	0,589	0,262	44,4
320 A	0,824	0,410	49,8

Als Richtwert für die Ozonkonzentrationsabnahme bei Elektrodenabschaltung kann bei höheren Stomdichten (160 – 320 A), eine Reduktion auf 40% - 50% angenommen werden. Gerade im Bereich der niedrigen Stromdichten, also auch der vermutlich geringeren Ausgasungsverluste beim Ozonaufbau, ist die Abnahme mit 75 % deutlich höher, wobei aber kaum bzw. keine Anwendungsrelevanz besteht.

Da sich der Vergleich der einzelnen Kurven **im Ozonabbau Phase II**, insbesondere die Verschiebung nach oben mit zunehmender Stromstärke anhand der Exponentialfunktionen ähnlich wie beim Ozonaufbau komplex gestaltet, werden im Folgenden wiederum die Ozonkonzentrationen in Abhängigkeit der Stromstärke bei drei frei gewählten Zeiten berechnet und anschließend in Abbildung 139 dargestellt.

Tabelle 41: Wertetabelle für Abbildung 139

		C_{Ozon} [mg/l] für		
Stromvorgabe	**Funktion**	**t = 100 min.**	**t = 120 min.**	**t = 140 min.**
80 A	$y = 54{,}80 \cdot e^{-0{,}076x}$	0,027	0,006	0,001
160 A	$y = 0{,}9265 \cdot e^{-0{,}018x}$	0,153	0,107	0,075
240 A	$y = 1{,}594 \cdot e^{-0{,}019x}$	0,238	0,163	0,111
320 A	$y = 3{,}781 \cdot e^{-0{,}023x}$	0,379	0,239	0,151

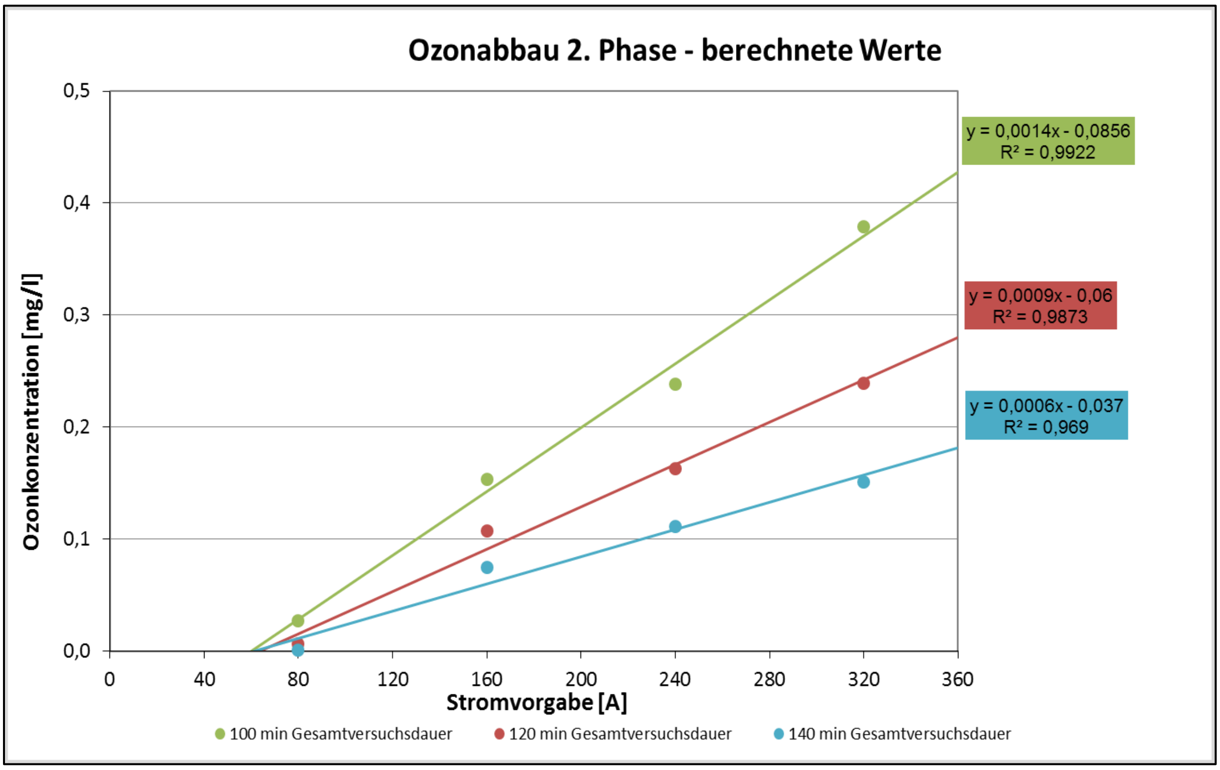


Abbildung 139: Berechnete Werte Ozonabbau

Wie in Abbildung 139 ersichtlich ist, ergibt sich erneut eine sehr gute Linearität zwischen der Stromvorgabe und der daraus resultierenden Ozonkonzentration. Dies bedeutet wiederum, dass die Exponentialfunktionen in Abbildung 98 zur Stromvorgabe proportional nach oben verschoben sind. Der gemittelte Schnittpunkt der drei Linearfunktionen mit der x-Achse beträgt 63,1 A. Dieser Wert ist als Grenzwert zu betrachten, bei dem, mit exakt gleicher Versuchsdurchführung, ab 100 Minuten mit keiner Ozonkonzentration im **Wasser** mehr zu rechnen ist. Da für diesen Wert und für die linearen Gleichungen allerdings die identische Versuchsdurchführung nötig ist, wird nicht mehr näher darauf eingegangen. Zudem wird in der Risikobewertung klar, dass gerade das gasförmige Ozon die größere Gefahrenquelle darstellt.

Bei der Überprüfung des **Ozonauf- und –abbau**s **bei Überdruck** wird ersichtlich, dass die Löslichkeit von Ozon in Wasser stark vom Druck abhängt. Bei in etwa gleichbleibender Ozonkonzentration bleibt das Verhältnis zwischen Löslichkeit bei Überdruck ($L_{0,3\ bar(ü)}$) und Löslichkeit bei Normaldruck ($L_{atm.}$) nahezu konstant und kann nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\frac{L_{0,3\,bar(ü)}}{L_{atm.}} = \frac{\overline{c_{0,3\,bar(ü)}}}{\overline{c_{atm.}}} = \frac{0,9746\ {}^{mg}/_{l}}{0,7395\ {}^{mg}/_{l}} = 1,32$$

Gleichung 107

Für die Berechnung von $\overline{c_{0,3\,bar(ü)}}$ und $\overline{c_{atm.}}$ wird der gemittelte Ozonkonzentrationswert für den jeweiligen Abschnitt verwendet. Das Resultat entspricht in etwa der Theorie von Henry, da das Verhältnis von 0,3 bar Überdruck und atmosphärischem Druck ca. den Faktor 1,3 ergibt. (Höll, 2002) Dieses Gesamtergebnis widerspricht damit erst einmal den Grundlagenversuchen, in denen die Druckabhängigkeit der Ozongenerierung annähernd nicht existent war. Nur durch das Umpumpen der Flüssigkeit und die Wirkung einer

ozonbeladenen Gasphase auf die relativ große spezifische Wasseroberfläche wird eine Art „Nachlösung“ des Gases bewirkt, die zu einer Erhöhung der Ozonkonzentration, direkt proportional zur Druckerhöhung, führt.

Mit kleiner werdender Ozonkonzentration gestaltet sich der Vergleich der Versuchsergebnisse jedoch deutlich schwieriger. In der Ozonabbauphase I (62 - 100 min) liegt das Verhältnis mit 1,42 noch in etwa gleich, in Ozonabbaphase II (100 - 200 min) variiert das Verhältnis sehr stark, weshalb die beiden Kurven durch die Berechnung der jeweiligen Halbwertszeit miteinander verglichen werden. Da diese beiden Phasen jedoch für einen Desinfektionsvorgang nur sekundäre Bedeutung haben, erscheint allein die Erkenntnis für den Ozonaufbau als sehr wertvoll.

Gemäß den Ergebnissen der Versuchsreihe **Halbwertszeiten bei Normal- und Überdruck** ist die Halbwertszeit (zumindest bei vorhandenem, gasförmigem Ozon) stark systemdruckabhängig. Bei höheren Drücken herrscht eine höhere Kompressibilität vor; zudem steigt Konzentration des gasförmigen Ozons aufgrund des fehlenden Gasaustauschs mit der Umgebung. Folglich ist die Sättigung der Gasphase höher und es steht mehr Ozon zur Absorption bereit, wodurch in Summe prozentual weniger gelöstes Ozon „verschwindet“, als dies bei kleineren Drücken der Fall ist.

5.4.2 Vorläufige Auswahl / Favorisierung der Reinigungsarmatur

Bei der Ermittlung der Betriebszustände wurde die Theorie bestätigt, dass bei Einsatz des Schwallreinigers der Energieeintrag ins System aufgrund des erhöhten Bedarfs an Versorgungsdruck beträchtlich größer ist als bei der Sprühkugel. Bei den gewählten Betriebspunkten und der in der Demonstrationsanlage zum Einsatz kommenden Umwälzpumpe benötigt der Schwallreiniger eine um 23 % höhere Leistung (und damit bei identischer Laufzeit das gleiche Quantum mehr an Energie) als die Sprühkugel.

Mittels Riboflavintest kann kein signifikanter Unterschied der Reinigungsleistungen festgestellt werden, da die Testlösung von beiden Armaturen unter normalen Reinigungsbedingungen ohne Probleme beseitigt werden kann. Lediglich bei sehr geringen Volumenströmen (1 – 4 m^3/h) zeigte sich, dass bei Einsatz des Schwallreinigers einige Stellen im Tank unerreicht blieben. Dieses Ergebnis ist auf den relativ hohen Versorgungsdruck bzw. Volumenstrom zurückzuführen, den der Schwallreiniger benötigt, um alle Stellen im Tank über die Wurfweite der Armatur zu erreichen.

Beim Vergleich der Ozoneinbringung stellt sich heraus, dass die der Sprühkugel geringfügig effizienter ist als die des Schwallreinigers. Mit einer ca. 7 – 8 % niedrigeren Einbringungsrate ist aber auch das Ergebnis des Schwallreinigers tragbar.

Werden die Kosten der Reinigungsarmaturen betrachtet, so ist der Schwallreiniger in der Anschaffung (der im Versuch verwendete Schwallreiniger kostet das ca. 3fache des Anschaffungspreises der Sprühkugel) und im Betrieb (höherer Leistungsbedarf) erheblich teurer als die Sprühkugel.

Für das Gesamtfazit müssen jedoch auch noch die Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen miteinbezogen werden, die eine übergeordnete Rolle bei der finalen Bewertung der Reinigungs- und Desinfektionsarmatur spielen. Hier geht wiederum die Sprühkugel als die bessere Alternative hervor (s. 5.4.3).

Aufgrund aller oben aufgeführter Tatsachen ist die Sprühkugel bei der Desinfektion von Gär- und Lagertanks dem Schwallreiniger eindeutig vorzuziehen.

5.4.3 Mikrobiologische Untersuchungen

Konstruktion der Laborarmaturen zur Imitation der Oberflächendesinfektion

Sowohl die **Aufnahme** / der Schlitten, als auch die **Metallplättchen** selbst entsprechen einer realitätsnahen Desinfektionsvalidierung. Der Einlegeschlitten für die Armatur, die über einfache Tri-Clamp-Verbindungen im Rücklauf der Laboranlage installiert werden kann, wird mit einer Strömungsgeschwindigkeit von knapp 0,7 m/s überströmt, was der mittleren Geschwindigkeit der Desinfektionsmitteldünnschicht in einem realen Gärtank entspricht. Die Oberflächenrauigkeit der Metallplättchen zur Beimpfung mit Keimsuspension liegt ebenso innerhalb der Toleranzgrenzen.

Bei der Konstruktion und beim Bau des **Miniaturtank**s werden sämtliche Vorgaben den Möglichkeiten nach berücksichtigt. Die um ca. Faktor zwei vergrößerte durchströmte Fläche an der Tankinnenwand und die entsprechend sinkende Desinfektionsmittelgeschwindigkeit werden zugunsten der allgemeinen Haptik und der höheren Fläche zum Aufbringen der Keimsuspension toleriert. Eine Verkleinerung des Tanks würde ebenso Probleme mit der Verfahrenstechnik (Sprühkugel, Leitungsanschlüsse, Volumina etc.) und den zwangsläufig notwendigen filigranen Armaturen mit sich ziehen.

Versuche auf Laborebene

Während E. coli sich in der **mobile**n **Phase**, also suspendiert, als sehr leicht abzutötender Keim herausstellt, ist die Resistenz von A. niger deutlich höher angesiedelt. Zurückzuführen ist diese Resistenz auf die im Vergleich zur Individuenanzahl relativ hohe Masse, da der Schimmelpilz bereits in der Wachstumsphase ein Mycel ausbildet. Dieses wirkt ozonzehrend und dient den Pilzen vermutlich als Schutzmechanismus. Beim Aspergillus niger handelt es sich zwar nicht um einen brauereispezifischen Schadkeim; in der dauerfeuchten Gär- und Lagerkelleratmosphäre werden zwar ebenfalls Schimmelpilze als Begleitflora erwartet, die jedoch aufgrund des Selektionsdrucks eher selten eine wirkliche Produktgefährdung darstellen. (Dittrich, 1993)

Die benötigten Ladungen zur Abtötung von 7 log-Stufen bei S. aureus und S. cerevisiae liegen im Rahmen, wobei für die Hefen mit 30 min. bereits eine relativ lange Desinfektionszeit notwendig ist. Allgemein lässt sich aussagen, dass Ozon in diesem modifizierten Suspensionstest gegenüber allen Validierungskeimen gemäß VDMA einem Desinfektionsmittel auch für Aseptikanlagen entspricht; es werden immer mind. 4 log-Stufen erreicht. (VDMA, 2002) Für die Tests mit angetrockneten Keimen entfällt E. coli aufgrund der Ozonsensibilität und der daraus resultierenden mangelnden Aussagekraft der Ergebnisse; die Versuche bestätigen jedoch die Literaturaussage, dass die Keimart eine nur geringe Resistenz aufweist. Bei (Lopez-Gálvez, et al., 2008) wird innerhalb von 60 Minuten allein durch die Einwirkung von mittels Corona-Entladung hergestelltem Ozon eine Mikroorganismenreduktion (der getesteten Subspezies) um 5,9 log-Stufen erreicht, bei der Kombination von UV-Licht und Ozon sogar von 6,6 log-Stufen. Eine Dezimierung um Faktor 5 konnte die gleiche Forschergruppe (wiederum bei der getesteten Subspezies) bei einem CSB von 60 mg/l innerhalb von 0,9 min erzielen. Dieser CSB-Wert entspricht einer realistischen Vorgabe für das Rinswasser nach einer Tankreinigung.

Bei den Versuchen mit **angetrocknete**n **Keime**n sinkt die Desinfektionsleistung im Vergleich zu den Suspensionstests ab. Erklärbar ist dies durch die fehlende Oxidationskraft der nur in Anodennähe wirksamen Hydroxylradikale, die nur noch auf abgespülte Keime wirken. Es zeichnet sich jedoch eine eindeutige logarithmische Abhängigkeit der Abtötung von der eingesetzten Ladung ab.

Den Abschluss der Laborversuche bilden die **Tankdesinfektion**en, die mit bis zu 6 log-Stufen wiederum eine erhebliche bessere Abtötungseffizienz als beim vorhergehenden Versuch attestieren. Dieser Effekt ist darin begründet, dass die Tankdesinfektion einer Mischung der beiden vorangegangenen Versuchsreihen darstellt, und lediglich die mikrobiologische Belastung des Rinswassers überprüft wird. So können die Hydroxylradikale wiederum mehr von ihrer oxidativen Wirkung entfalten und zumindest anteilig die Qualität der Desinfektion beeinflussen. Die im Labortank aufgebrachten Keime haben während der Trocknungsphase auch – korrelierend zur Praxis – innerhalb des Tanks ein geschlossenes System und trocknen so aufgrund der höheren Luftfeuchtigkeit nicht in einer Art und Weise an wie auf den Metallplättchen, die im Brutschrank angetrocknet werden.

Beim Vergleich der **Exposition**en bei der Tankdesinfektion fällt auf, dass, entgegen der Feststellungen aus 4.4.1, nur geringe Mengen an Ozon durch die Feinverteilung des Wassers im Tank abhandenkommen. Die vorhandene Ozonzehrung bzw. das Defizit an Ozonexposition und damit auch –konzentration kann zum Teil der tatsächlichen Reaktion mit der mikrobiellen Verunreinigung, zu einem kleinen Teil aber auch Ausgasungsvorgängen zugeschrieben werden. Die Halbwertszeit ist bei der Verweilzeit von wenigen Sekunden eher als sekundärer Parameter zu sehen. Der im Vergleich zum Versuchstank im technischen Maßstab geringe Verlust an Ozonkonzentration kann ebenso auf den bereits bekannten Einfluss des gasförmigen Ozons zurückgeführt werden. Aufgrund des im Verhältnis deutlich geringeren Gasraumes (4 l im Labormaßstab zu knapp 4 m³ im Praxismaßstab) und der überdimensionierten Elektrodenstackleistung (max. 0,25 g/h im Vergleich zu max. 16 g/h in der Demonstrationsanlage) ist die Labortankatmosphäre innerhalb kürzester Zeit ozongesättigt und nimmt kein ausgasendes Ozon mehr auf. Damit kann die ursprüngliche Beladung im Wasser aufrechterhalten werden und es tritt eher die Ozonzehrung in den Vordergrund.

<u>Abgleich ATP-Test und Praxisversuche</u>

Der Abgleich zwischen der **Standardmikrobiologie und** dem **ATP-Test** lässt die Schlussfolgerung zu, dass ein Befund von 600 rlu einem Nullbefund in konventioneller Hinsicht entspricht. Als absoluter Sicherheitsfaktor wird diese Grenze nochmals auf die Hälfte herabgesetzt, woraus eine Desinfektionsgrenze von 300 rlu resultiert.

Bei den im **Praxis**maßstab am 22m³-Tank durchgeführten Mikrobiologie-Versuchen bestätigt sich die Vermutung, die bereits im Labor bestand. Die Kombination aus der Desinfektion von mikrobiologisch wenig belastetem Rinswasser und hoch belasteter Oberfläche erweist sich für den Einsatz von Ozon als sehr günstig. Aufgrund der ATP-Tests auf der Tankoberfläche erscheint wiederum der Einsatz der Sprühkugel als die richtige Wahl, da nur mittels der Kombination 320 A mit Sprühkugel die definierte Desinfektionsgrenze unterschritten werden kann. Der Schwallreiniger weist somit keine bessere Desinfektionseffizienz auf. Im Gegenteil, anscheinend sind die Werte der Sprühkugel selbst bei 80 A niedriger als die des Schwallreinigers, weswegen auch keine weiteren Versuche mit dieser Armatur durchgeführt wurden (s. 5.4.2)

5.4.4 Auswahl der Online-Sensorik mit Nutzwertanalyse

Die Ergebnisse zeigen, dass bei den Ozonmessgeräten Mettler und Orbisphere sehr sorgsam mit der Einstellung des Probeflusses umgegangen werden muss. So wird bei allen folgenden Versuchen darauf geachtet, einen Probefluss von 18 l/h möglichst genau einzustellen und beizubehalten.

In Punkto Genauigkeit und Stabilität kristallisiert sich die Überlegenheit des Orbispheres gegenüber den beiden anderen Sensoren heraus. Beim SWAN liegt die fehlende Genauigkeit – vor allem bei Umpolungen – zum Teil an der Fluidik des Messsystems und damit an seiner grundsätzlichen Trägheit. Die Stabilität des SWANs übersteigt jedoch die des Mettlers, bei der Genauigkeit sind die beiden Sensoren ähnlich zu bewerten.

Beim Trägheitsverhalten müssen die Versuche getrennt diskutiert werden. Während beim Vergleich der Anlaufzeiten vor allem der Orbisphere, aber auch der SWAN gut abschneiden, benötigt hier der Mettler eine erheblich längere Zeit, um nach einem Stillstand den korrekten Konzentrationswert zu erreichen. Die Änderungsraten des Mettlers und des Orbispheres liegen vor allem beim Konzentrationsanstieg im selben Bereich, die Elastizität des Mettlers hat aber beim Abfall den höheren Wert. Der SWAN bleibt sowohl bei Anstieg, als auch bei Abfall weit hinter den Werten der beiden anderen Sensoren.

Das Resultat der Verzögerungsversuche ist auf die Messsysteme selbst zurückzuführen. Die Kolorimetrie bzw. Photometrie, auf deren Basis der SWAN arbeitet, benötigt eine viel komplexere Fluidik, in der sich die Probe lange aufhält, bis sie im Fotometer ausgewertet werden kann. Der Orbisphere und der Mettler, die beide nach dem amperometrischen Prinzip arbeiten, können die Probe direkt beim Durchqueren der Durchflusszelle auswerten, was zu deutlich kleineren (und auch sehr ähnlichen) Verzögerungszeiten führt.

Um jetzt aber eine komplette und faire Beurteilung vornehmen zu können, müssen neben den Versuchsergebnissen noch andere Auswahlkriterien, wie z. B. der Preis und die Benutzerfreundlichkeit, in die Betrachtung miteinbezogen werden. Auch der nötige Wartungsaufwand, wie es z. B. beim SWAN der Fall ist, dessen Photometer regelmäßig zu reinigen und dessen Reagenzflüssigkeiten nachzufüllen sind, soll in die Bewertung eingerechnet werden. In einer detaillierten Nutzwertanalyse können all diese Kriterien für bewertet werden und es kann zusätzlich festgelegt werden, mit welcher Gewichtung sie in das Gesamtergebnis miteingehen sollen. In Tabelle 42 ist diese Nutzwertanalyse zur Auswahl des am besten geeigneten Online-Sensors für die Ozonanlage dargestellt.

Die Gewichtung der Kriterien ist nach den Anforderungen an einen Sensor, der für die Ozonkonzentrationsmessung einer **CIP-Anlage zur Desinfektion von Gärtanks** eingesetzt wird, erfolgt.

Das Ergebnis zeigt, dass der SWAN mit 3,29 Bewertungspunkten, annähernd punktgleich gefolgt vom Orbisphere mit 3,28 Punkten, am besten abgeschnitten hat. Der Mettler liegt im Vergleich mit 2,94 Punkten etwas dahinter.

Bei der endgültigen Auswahl eines Sensors stehen jetzt mit dem SWAN und Orbisphere zwei Sensoren zur Verfügung, deren Charakteristik sehr verschieden ist. Wenn z. B. mehr Wert auf das Trägheitsverhalten des Sensors gelegt wird und der Preis eher sekundär ist, liegt die Wahl des Orbisphere nahe.

Tabelle 42: Nutzwertanalyse Online-Sensorik

Bewertungskriterium	Gewichtung (G)	Mettler		Orbisphere		SWAN	
		Bewertung (B)	(B * G)	Bewertung (B)	(B * G)	Bewertung (B)	(B * G)
Messung (40 %)							
Genauigkeit	15%	3	0,45	4	0,6	3	0,45
Stabilität	15%	3	0,45	5	0,75	4	0,6
Trägheitsverhalten	10%	4	0,4	5	0,5	1	0,1
Kalibrierung (10 %)							
Durchführung	5%	2	0,1	5	0,25	2	0,1
Nachkalibrierungsaufwand	5%	3	0,15	4	0,2	4	0,2
Benutzerfreundlichkeit (15%)							
Einstellung Volumenstrom	10%	1	0,1	1	0,1	5	0,5
Anzeige	3%	2	0,06	5	0,15	2	0,06
Handling	2%	4	0,08	4	0,08	4	0,08
Sonstiges (35%)							
Wartungsaufwand	10%	4	0,4	4	0,4	2	0,2
Preis	25%	3	0,75	1	0,25	4	1
∑ / Gesamtnutzwert	**100%**	**2,94**		**3,28**		**3,29**	

Bewertungsschema: 1 Punkt: schlecht ... 5 Punkte: gut

Da die Konzentrationsänderungen bei einer Desinfektion mit ozonhaltigem Wasser in der Regel allerdings eher gering ausfallen, kann für den in dieser Arbeit thematisierten Einsatzbereich der SWAN ausgewählt werden. Die Entscheidung wird nochmals durch die Tatsache bekräftigt, dass der Fehler, der beim Einstellen des Volumenstroms durch den Anwender entsteht, beim SWAN vernachlässigbar klein ist und dass bei Prozessänderungen keine Nachjustierungen notwendig sind. Dadurch erhalten die Messwerte des SWAN, im Gegensatz zu denen des Orbisphere, eine große Repräsentativität.

5.5 Risikobewertung

5.5.1 Beurteilung des Materialtests

Mit der Bewertung der einzelnen Materialien gehen Einschätzungen über deren Lang- und Kurzzeiteignung in Kombination mit Ozon einher (s. Tabelle 43 und Tabelle 44).

Tabelle 43: Lang- und Kurzzeiteignung Thermoplaste und Edelstähle

Werkstoff	PVDF	PVC - HWU	PPs	PE-HWU	V_2A	V_4A
Einsatzzweck	Plattenmaterial, Verrohrung, Modulbau, Reaktorbau					
Langzeiteignung	++	+++	-	-	+	++
Kurzzeiteignung	+++	+++	+	-	+	+++

Tabelle 44: Lang- und Kurzzeiteignung Elastomere / Keramik

Werkstoff	NBR	EPDM	Silikon	PTFE	FFKM
Einsatzzweck	Dichtungen, Elastomere				
Langzeiteignung	-	++	-	++	+++
Kurzzeiteignung	-	+++	+	+++	+++

Mit:

+++: sehr gute Materialbeständigkeit
++: gute Materialbeständigkeit
+: Verbau bedingt möglich
-: von der Integration des Werkstoffs wird abgeraten

Bei den Plattenmaterialien wird neben der höherwertigen Edelstahlqualität V_4A und PVDF vor allem PVC-HWU favorisiert. Dieser Werkstoff ist sowohl preislich, als auch verfahrenstechnisch als einwandfrei anzusehen. PE-HWU und PPs sollten bei der Verwendung von Ozon zu Desinfektionszwecken möglichst nicht eingesetzt werden.

Die Elastomere EPDM und PTFE weisen neben einer hervorragenden Kurzzeiteignung auch gute Langzeiteigenschaften auf. Dennoch sollten die Dichtungselemente in einen turnusgemäßen Wechselrhythmus mit-aufgenommen werden. FFKM (Handelsname „Viton“) sollte trotz der besten Materialeigenschaften und aufgrund seines deutlich erhöhten Preises nur bei speziellen Beanspruchungen eingesetzt werden. NBR- und Silikondichtungen sollten bei der Verwendung von Ozon gänzlich vermieden werden.

5.5.2 Verfahrensbewertung

<u>Desinfektionsnebenprodukte</u>

Zur Eruierung von potentiellen und für die Einhaltung der Trinkwasserverordnung relevanten Desinfektionsnebenprodukten in Modellwässern wurden vom Lehrstuhl für Chemisch-Chemische Analyse und Chemische Lebensmittelanalyse diverse Versuche mit Modellwässern durchgeführt. Dazu wurden auf Laborebene zwei Wassermatrices synthetisiert, die von der Zusammensetzung her einem „weichen“ Trinkwasser mit ca. 5 °dH und einem relativ geringen Gehalt an Organik und einem „harten“ Trinkwasser (ca. 20 °dH) mit einem hohen Anteil an organischen Bestandteilen entsprechen. Das zweite Modellwasser dient als worst-case-Szenario und damit zur Ermittlung einer eventuellen Verwendungsgrenze des Verfahrens. (Heim, 2011)

Während der Kreislaufozonisierung wurde der Anteil an organischem und anorganischem gelösten Kohlenstoff in beiden Wassermatrices kaum verändert. Der zeitliche Verlauf der Chlorid- und Bromidkonzentrationen zeigt dagegen eine deutliche Abnahme während der Behandlung. Im worst-case-Modellwasser konnte die Bildung toxischer chlor- und bromhaltiger organischer Verbindungen wie AOX (adsorbierbare organisch gebundene Halogene) und Trihalomethane nachgewiesen werden, wobei der festgelegte Grenzwert für THM im Trinkwasser allerdings nicht erreicht wurde. Ein Anstieg der anorganischen Desinfektionsnebenprodukte wie Bromat oder Chlorat, die theoretisch und auch gemäß der Fachliteratur in bromid- und chloridhaltigem Wasser auftreten können, konnte nicht bewiesen werden. Die Resultate zeigten, dass selbst im worst-case-Modellwasser nach intensiver Ozonisierung über 30 Minuten hinweg bei hohen Stromstärken (bis 5 A) keine relevanten Mengen an toxikologisch bedenklichen Desinfektionsprodukten nachgewiesen

werden konnten. Bei einem Puffervolumen von 2 l entspricht dies einer Ladung von 1,25 Ah pro Liter Modellwasser, die deutlich die Ladung bei den mikrobiologischen Versuchen bzw. erfolgreichen Desinfektionen im Praxismaßstab übersteigt. Hier werden bei einer Stromvorgabe von 320 A und 500 l Sumpfvolumen bei 20minütiger ca. 0,25 Ah je Liter bzw. bei 40 Minuten Desinfektion ca. 0,5 Ah je Liter eingebracht (vgl. 4.4.3). (Heim, 2011)

Analog zu den Laborversuchen wurde diese Versuchsreihe auch in der Demonstrationsphase weitergeführt, parallel zu den mikrobiologischen Versuchen (s. 4.4.3) wurden wiederum die organische und anorganische Zusammensetzung des Wassers bei einer 30minütigen Behandlung des 500-l-Sumpfes mit einer Stromstärke von 320 A überprüft. Im ozonisierten Wasser lagen sämtliche organischen Bestandteile unter der Nachweisgrenze, weshalb die Bildung von organischen Desinfektionsnebenprodukten ebenfalls ausgeschlossen war. Toxikologisch relevante anorganische Verbindungen wurden ebenfalls zu keinem Zeitpunkt der Ozonisierung nachgewiesen. Unter den gegebenen Bedingungen wurden daher insgesamt keine bedenklichen Desinfektionsnebenprodukte gebildet. (Heim, 2011)

Die durchgeführten Versuche zeigen jedoch, dass die Qualität des eingesetzten Wassers nicht unerheblich für die Bildung von Desinfektionsnebenprodukten sein kann, daher sollte im Einzelfall eine adäquate Überprüfung durchgeführt werden. Nur auf diese Weise kann sichergestellt werden, dass sich die Ozonisierung nicht negativ auf die Produktqualität und/oder die Wasserqualität des potentiell als Brauchwassers wiederverwendbaren Desinfektionsmediums auswirken kann. (Heim, 2011)

Korrosivität oxidativer Desinfektionsmittel

Alle oxidativ wirkenden Desinfektionsmittel wirken zu einem gewissen Grad auch korrosiv (s. Punkt 2.3). Aufgrund der diversen Oxidationsmittel, die beim Ozoneinsatz in Wasser neben Ozon selbst entstehen können, ist die beschriebene Korrosivität auch und gerade bei O_3 nicht zu leugnen. Mittels der konsequenten Umsetzung der im Materialtest festgelegten Materialfavorisierungen kann zwar der Korrosionsneigung des Ozons Rechnung getragen werden. Die Materialverträglichkeit ist jedoch meist eine Kostenfrage, da stabilere Materialien in der Regel teurer und eventuell auch schwieriger zu verarbeiten sind. Vor allem bei der Implementierung einer CIP-Desinfektionsanlage auf Basis der Diamantelektroden in eine bereits bestehende Anlage zur Gärung / Lagerung von Bier können nur in den seltensten Fällen auf die Belange der Materialverträglichkeit eingegangen werden.

Zum einen kann jedoch als Gegenmaßnahme der zeitliche Faktor der Desinfektion in Abstimmung mit den mikrobiologischen Ergebnissen bei der Inbetriebnahme in der jeweiligen Brauerei auf ein Minimum reduziert werden. Hierdurch wird zwangsläufig auch die Belastung auf Rohrleitungen, Dichtungselemente und die Tankmaterialien gesenkt. Zum anderen besteht auch die Möglichkeit, vor Einführung der Ozondesinfektion eine zusätzliche Beizung des Gesamtsystems durchzuführen und so die Korrosionsanfälligkeit zu erniedrigen. (Polygrat AG, 2007) Dieser Vorgang ist jedoch mit einem erheblichen Aufwand und keinem allzu geringen Risiko (Restvolumina, Produktgefährdungen etc.) verbunden. Der Einsatz von Korrosionsinhibitoren verbietet sich aufgrund der meist lebensmittelgefährdenden Eigenschaften und würde diverse Vorteile, wie die potentielle Wiederverwendung des Desinfektionsmittels als Brauchwasser, zunichtemachen.

Potentielle Anwender der neuen Oberflächendesinfektionstechnologie müssen zwangsläufig vor Installation der CIP-Desinfektionsstation im Einzelfall abklären, ob ein Einsatz von Ozon tatsächlich für die vorhandene Installation in Frage kommt.

Beim Einsatz einer solchen Anlage bei neu konzipierten Kellern erübrigt sich diese Frage zum Teil, da sich eine eindeutige Tendenz in Richtung Verbau höherwertiger Materialien abzeichnet. Im Lebensmittelsektor werden zunehmend Denkweisen der Pharmazie übernommen, um durch ein konsequentes Qualitätsmanagement, begonnen beim Anlagenbau, Produktbeeinflussungen und damit einhergehende Imageschäden und rechtliche Folgen ausschließen zu können.

<u>Gefährdungspotential für die Umgebung / „MAK-Wert“</u>

Wie bereits im Theorieteil ausgiebig beschrieben, existiert der MAK-Wert für Ozon bereits seit mehreren Jahren nicht mehr, dient aber immer noch als Richtlinie für den Einsatz des Desinfektionsmittels. Bei sämtlichen Versuchen in der vorliegenden Arbeit, die in einem zirkulären System durchgeführt wurden, ergibt sich, dass ein abhängig vom Puffervolumen und z. B. auch Tankgröße bzw. –volumen großer Teil des an den Elektroden hergestellten Ozons bei der Feinverteilung in die Gasphase übergeht. Der verfahrenstechnische Vorteil einer gesättigten Gasphase im zu desinfizierenden Tank wandelt sich aber zu einem gravierenden Nachteil beim Gefährdungspotential, sowohl für Produkt als auch Personal.

Als Resultat der mikrobiologischen Versuche sollte für einen 22 m³-Tank eine Stromstärke von 320 A über 40 Minuten hinweg mit Sicherheit für eine Desinfektion ausreichen. Geht man davon aus, dass mit dem 1. Reaktorkonzept ca. 50 % der Nominalleistung der Elektroden erreicht werden, so liegt die Gesamt-Ozonmasse pro Stunde bei etwa 8 g, also bei 40 Minuten bei etwa 5,66 g. Am Ende der Desinfektion liegt die Ozonkonzentration bei 1,1 mg/l, was bei 500 Litern Puffervolumen 550 mg Ozon entspricht. Die Verluste über die Halbwertszeit sind aufgrund der hohen Umwälzrate und des immer wieder erfolgenden Austauschs der Gasfracht eher gering, dafür muss die kathodische Abreaktion, die Reaktion mit der Organik im Tankinneren und im Rinswasser und der Einfluss der Scherkräfte in der Pumpe berücksichtigt werden, welche in Summe auf ca. 40 % der Gesamterzeugung geschätzt werden. Es bleiben damit die bereits in Punkt 4.4.1 festgestellten knapp 50 %, die bei einem einfachen Durchlauf durch den zu desinfizierenden Tank ausgasen. Gerundet bleiben ca. 2,8 g bei einem Tankvolumen von 21,5 m³, also 0,13 g/m³ und damit weit über den MAK-Richtlinien und sicherlich produktschädigend. Damit bleibt in jedem Fall nur der Gasabschluss des Systems und eine Verdrängung bzw. Degradierung dieser Masse, um die baldige Wiederbefüllung des Tanks zu ermöglichen. Hierfür kommen mehrere Methoden in Frage, die im Folgenden mit ihren jeweiligen Vor- und Nachteilen aufgelistet sind:

a) Einsatz von UV-Licht
   - Wirksamkeit erwiesen (Wedeco AG, 2009)
   - Kostenintensiv
   - Widerspruch zum Hygienic-Design-Grundgedanken
   - Personalgefährdung

b) Feinvernebelung von Wasser bis zur vollständigen Absorption („Gaswäsche“)
   - Wasser wiederverwendbar, daher relativ billig
   - Zusätzliche Einbauten
   - Langwieriger und materialintensiver Prozess (Löslichkeit von Ozon in Wasser!)
   - Rückverkeimungsgefahr

c) Verdrängung mittels Sterilluft
    - Relativ kostenintensiv
    - Bei „Vermischungseffekten“ nur geringfügige Wirkung und damit lange Ausfallzeit
d) Verdrängung mittels Kohlendioxid
    - Für Brauereien relativ billig
    - Bei „Vermischungseffekten“ wiederum nur geringfügige Wirkung und damit lange Ausfallzeit
    - Bei langsamer Überschichtung des Kohlendioxid (geringfügig niedrigere Dichte als Ozon) gleichzeitig bereits Tank „vorgespannt“ und bereit zur nächsten Befüllung
    - Austreiben des Ozons in die Atmosphäre

Die Verfahrensweise der Überschichtung mit Kohlendioxid muss zwar definitiv noch ausgiebig getestet werden, aber dennoch erscheint die letzte Alternative als die beste und effektivste. Eine Sammelentgasungsleitung, abgehend sowohl vom Desinfektionsmodul als auch vom zu behandelnden Tank über das Brauereidach oder zumindest eine erhöhte Position am Gebäude genügt hierfür. Marginale Zeitverluste durch die Verlangsamung des Wiederbefüllungsprozesses müssen jedoch dennoch in Kauf genommen werden.

<u>Sonstige Einflussgrößen</u>

Ergänzend zu den bisher aufgeführten Argumenten der Verfahrensbewertung wird im Folgenden auf weitere Parameter eingegangen, die einen Einfluss auf die Effizienz des Verfahrens und damit seine Einsetzbarkeit haben. Zudem birgt die Elektrolyse an sich gewisse Risiken für den Anwender.

Neben der Leitfähigkeit und der Temperatur, deren Auswirkungen auf die Ozongenerierung bereits diskutiert wurden, ist die organische Belastung des verwendeten Wassers ebenfalls von großer Bedeutung. Hohe CSB- bzw. TOC-Werte im Brau- oder Brauchwasser können die Ozongenerierung durch die Abreaktion der Hydroxylradikale erheblich einschränken. Deswegen muss vor Installation geprüft werden, ob Wasser einer hinreichenden Qualität geliefert werden kann. Eine Online-Ozonmessung kann in diesem Fall bereits das korrekte Kontrollorgan sein.

Die Reinigung der zu desinfizierenden Tanks spielt ebenfalls eine große Rolle für einen erfolgreichen Desinfektionsschritt. Einerseits kann die Keimzahl auf der Tankoberfläche bereits bei der Reinigung stark dezimiert werden, andererseits kommen nach einer effektiven Reinigung Effekte wie Eiweißfehler oder hohe CSB-/TOC-Werte im Tanksumpf kaum mehr zum Tragen. Ein Verbleib des sauren Reinigungsmittels kann im extremsten Fall sogar zu einer Effizienzsteigerung führen, da Ozon im sauren Milieu über eine höhere Oxidationskraft verfügt. (Ostwald, 2009)

Alle Komponenten der Elektrolyseanlage sind über die Steuerung ausfallgesichert bzw. ihr Ausfall wird über die Alarm- und Warnmeldungen umgehend signalisiert. Gerade wegen der hohen Anzahl an Komponenten besteht jedoch immer die Gefahr, dass deren Zusammenspiel (auch durch den Eingriff des Anwenders) gestört wird; ein Beispiel hierfür wäre eine manuelle Ventilöffnung während der laufenden Desinfektion. Durch die verschiedenen Bedien- und Berechtigungsebenen sollte aber auch an dieser Stelle das nötige Maß an Sicherheit gewährleistet sein.

Feste, abgeschirmte Verkabelungen und ein fixierter Schaltschrank sorgen letztlich auch für eine genügende Sicherheit im Hinblick auf den hohen Elektrolysestrom, der zur Elektrodenspeisung notwendig ist. Bis auf die turnusgemäßen Wartungen sollte damit der Kontakt des Anwenders mit stromführenden Anlagenbauteilen eliminiert werden.

5.6 Wirtschaftlichkeitsberechnung gegenüber konventionellen Desinfektionsverfahren

Als Abschluss der Arbeit sollen Amortisationsrechnungen unter Beweis stellen, dass sich der teuer geltende Einsatz von Ozon, vor allem bei Verwendung von Diamantelektroden, bei einer fairen und realistischen Einschätzung aller Kostenarten zumindest einem konventionellen Desinfektionsverfahren ebenbürtig ist. Alle unten aufgeführten Angaben entsprechen einer voll ausgelasteten Brauerei mit einem Jahresausstoß von ca. 70.000 hl und wurden auf Basis der Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit eingearbeitet. Die Voraussetzungen für die Wirtschaftlichkeitsberechnungen sind:

- Als vermeintlich billigere Alternativen werden Monobromessigsäure, das sich in Brauereien immer noch großer Beliebtheit erfreut, Peressigsäure und Chlordioxid, die mittlerweile den Standard im Getränkesektor darstellen, gewählt
- Als Berechnungsgrundlage dient eine Brauerei mit einer Ausstattung von 8 22 m³-Gärtanks (Nettovolumen 176 hl) und ca. 40 Lagertanks der halben Größe; die Brauerei hat einen theoretischen Ausstoß von 70.000 hl
    - Die Gärtanks sind bei Volllast durchschnittlich 50 mal pro Jahr belegt (7 Tage Belegungszeit bei 6 Tagen Hauptgärung)
    - Die Lagertanks sind bei Volllast durchschnittlich 35 Tage belegt, der Weißbier- und damit Flaschengärungsanteil liegt bei ca. 25 %
    - Die 2-Tank-Hefepropagationsanlage wird ebenfalls 3 mal je Woche gereinigt und desinfiziert
    - Es ergeben sich jährlich ca. 850 Desinfektionen, die mit einem Sumpfvolumen von je 500 Litern durchgeführt werden
- Die Anschaffungskosten einer Chemikaliendosage werden auf 5.000 € (mit Verrohrung), die einer CIP-Desinfektionsanlage mit elektrolytischer Ozonerzeugung auf 70.000 € geschätzt; dieser Überlegung liegen einerseits die günstige Dosierpumpentechnologie beim Einsatz von konventionellen Desinfektionsmitteln, andererseits die Kostenaufstellung der Demonstrationsanlage zugrunde
- Für die Chemikalien werden marktübliche Preise verwendet, die Konzentrationen sind variabel und auf Basis von Anhaltspunkten aus der Literatur festgelegt
- Der Strompreis für die Pumpen und die Elektrode wird auf 11 ct./kWh netto, einen für Großverbraucher übliche Bepreisung, festgelegt
- Verschleißbedingt werden die Kosten für die Elektrodenwartung pro Jahr und g/h Nominalleistung als Leitparameter im Amortisationsdiagramm angegeben, denen gegenüber die Einsatzkonzentration der Chemikalien steht
- Kommissionierungs-, Lagerhaltungs-, Wartungs- und Betreuungskosten werden zu üblichen Gehältern / Löhnen taxiert; hierbei schwanken die Stundenlöhne von 20 € (Brauereiangestellter, Brauergeselle) bis 65 € (Servicetechniker Ozonanlage); die Löhne sind Schätzungen des Bruttoverdienstes mit Arbeitgeberanteil

- Die Langlebigkeit der Ozonanlage wird auf 25 Jahre, die Dosierpumpen aufgrund der hohen Chemikalienbelastung (hochdosierte Grundchemikalien) auf 8 Jahre geschätzt

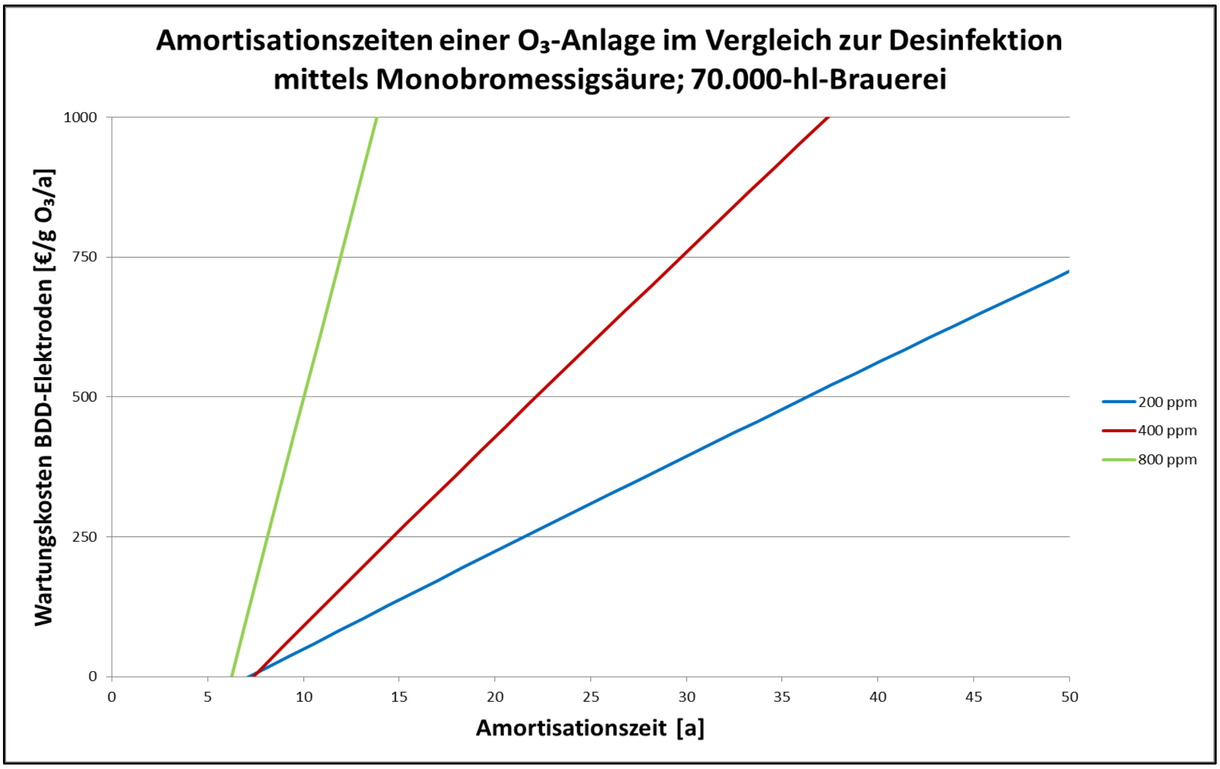


Abbildung 140: Amortisationszeiten elektrolytisch generiertes Ozon gegen Monobromessigsäure

Der Vergleich zwischen der Monobromessigsäure und elektrolytisch generiertem Ozon (s. Abbildung 140) liefert vor allem bei hoher Chemikalienkonzentration ein gutes Ergebnis. Hier liegen die Amortisationszeiten sogar bei einer hohen jährlichen Wartungspauschale für die Diamantelektroden bei höchstens 12 Jahren. Werden niedrigere Konzentrationen an Monobromessigsäure eingesetzt, so steigen die Zeiträume deutlich an. Ab der mittleren Konzentration von 400 ppm ist die Amortisation nur noch bei Wartungskosten bis 500 € pro g/h Nominalleistung und Jahr in einem tragbaren Bereich. Darüber stellt sich eine Amortisation erst bei über 25 Jahren ein.

Beim Vergleich Ozon – Peressigsäure ergibt sich ein ähnliches Resultat (s. Abbildung 141). Bei der niedrigen Anwendungskonzentration von 250 ppm liegt eine Amortisation nur bei sehr niedrigen Wartungspauschalen im tolerierbaren Bereich, bei hohen Peressigsäurekonzentrationen von 500 bzw. 1000 ppm kann bis zu mittleren Wartungspauschalen von einem überschaubaren Zeitraum ausgegangen werden.

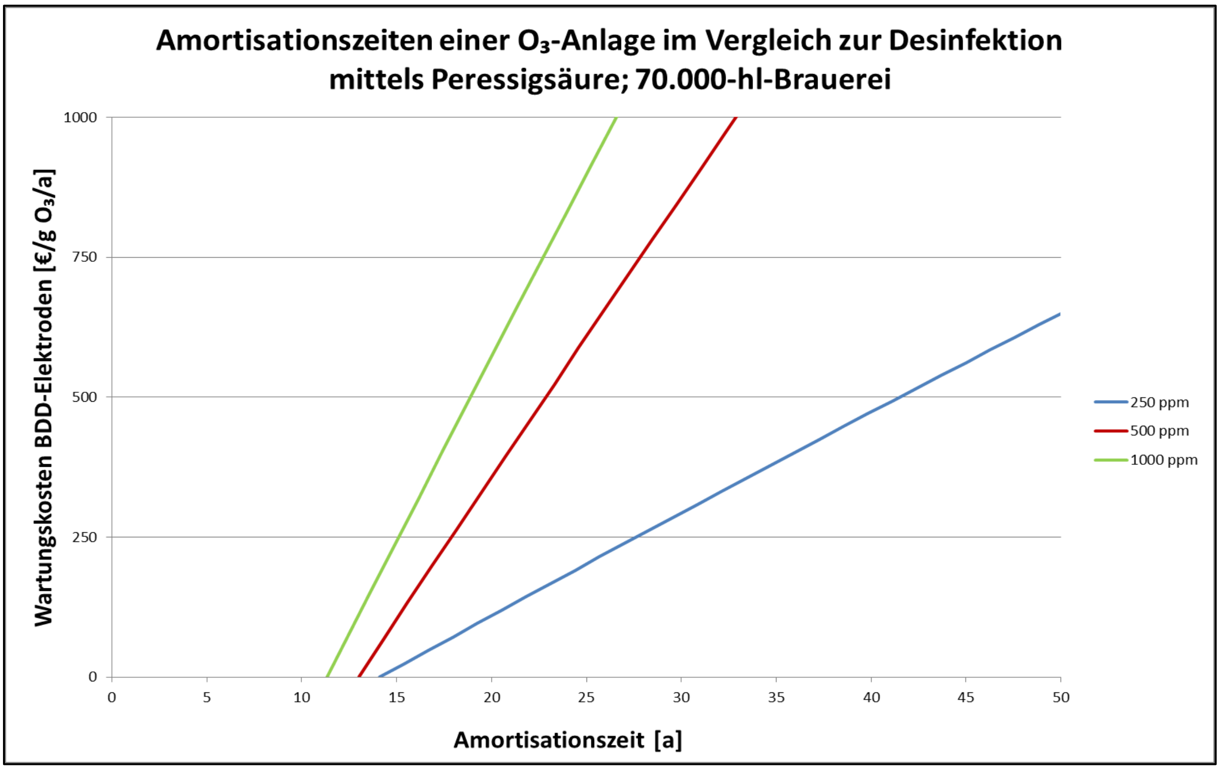


Abbildung 141: Amortisationszeiten elektrolytisch generiertes Ozon gegen Peressigsäure

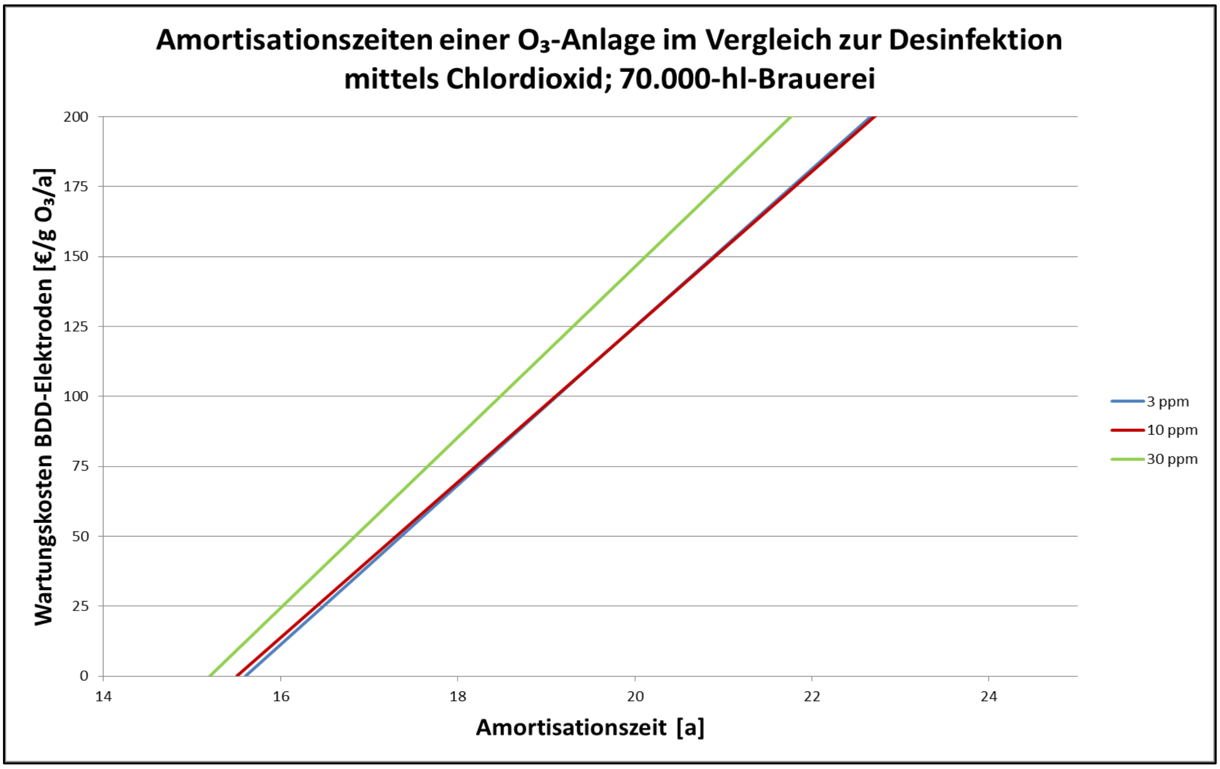


Abbildung 142: Amortisationszeiten elektrolytisch generiertes Ozon gegen Chlordioxid

Als drittes Vergleichsverfahren wird die Desinfektion mittels Chlordioxid zur Berechnung herangezogen (s. Abbildung 142). Hier ergeben sich für alle drei aufgetragenen Konzentrationen – bei Chlordioxid geht man grundsätzlich von relativ niedrigen Konzentrationen in der Oberflächendesinfektion aus – nur bei niedrigen Wartungspauschalen rentable Zeiträume.

6. Fazit

6.1 Verfahrenstechnische Auslegungsgrundlagen zur Konzeption und zum Betrieb einer voll funktionsfähigen CIP-Desinfektions-Station auf Basis einer elektrolytischen Ozongenerierung

Aus den durchgeführten Versuchen zum Elektrodenstackbetrieb gehen einige wichtige Grundlagen für die Verfahrenstechnik der Oberflächendesinfektion mittels in situ hergestellten Ozons hervor. Als einer der primären Punkte ist die Temperaturabhängigkeit der Ozonherstellung zu nennen. Je kälter die Medientemperatur ist, desto höher liegt die tatsächliche Stromausbeute des Verfahrens. Bei der Oberflächendesinfektion von Gär- und Lagertanks kann jedoch nur bedingt Einfluss auf diesen Parameter genommen werden; dennoch erscheinen die grundsätzlich kalten Temperaturen in Brauereikellern als günstig, die Fachliteratur spricht sogar davon, dass Ozon grundsätzlich bei kälteren Temperaturen besser wirkt. (Wallhäußer, 1995) Der Anlagendruck nimmt hingegen keinen bedeutenden Einfluss auf die Ozongenerierung, an dieser Stelle sollten auch keine Eingriffe in das bestehende Reinigungs- und Desinfektionsregime durchgeführt werden. Die max. 5 % mehr Ozonleistung stehen in keiner Relation zu den potentiellen Energiekosten für die Druckerhöhung. Ein wiederum günstiger Parameter, der sich noch dazu ohne äußere Einwirkung bzw. zwangsläufig einstellt, ist der Druck im zu behandelnden Tank. Dieser folgt – zumindest im Bereich der angestrebten Anwendungskonzentrationen – dem Henry´schen Gesetz und erhöht damit automatisch den Ozonmassenstrom und so die Desinfektionswirkung.

Auf die Leitfähigkeitsabhängigkeit der Ozongenerierung kann nur bedingt eingegangen werden. Aus rein verfahrenstechnischer Sicht macht eine Verwendung von Brau- oder vorenthärtetem Wasser aufgrund des geringen Effizienzverlusts nur bei einer sehr hohen (geogen) bedingten Leitfähigkeit Sinn. Für die Langlebigkeit des Stacks jedoch erscheint diese Überlegung als sinnvoll (s. 6.2). Die Verwendung von „gewöhnlich“ aufbereitetem Brauchwasser bringt den Vorteil einer Wiederverwendung des Wassers für Reinigungs- oder Spülzwecke.

Auf Basis der Versuche mit den beiden Reinigungsarmaturen geht hervor, dass die Sprühkugel sowohl bei den Betriebskosten als auch beim Desinfektionserfolg Vorteile gegenüber dem Schwallreiniger hat. Der Einsatz von Zielstrahlreinigern als Optimum im Reinigungsbereich wurde für die Anwendung von Ozon für erste Versuche ausgeklammert, da die extreme Scherbeanspruchung zwangsläufig einen Ozonaustrag zur Folge hätte. Als vorläufig optimale Ausstattung von mit Ozon zu desinfizierenden Tanks wird eine statische Sprühkugel favorisiert.

Beim Vergleich der Ozonsensoren konnte festgestellt werden, dass zwei der drei Sensoren (SWAN und Orbisphere) absolut tauglich für den Einsatz in einer Serienfertigung sind, wobei ein deutlicher Preisunterschied zwischen der amperometrischen „Luxusvariante“ mit sehr geringer Ansprechzeit von 1 – 2 Minuten, einer guten Elastizität und exakten Ozonwerten (mit einer Verschiebung von 0,2 mg/l) und der kolorimetrischen/photometrischen Standardvariante mit einer langsameren Reaktion von ca. 4 Minuten, die sich ebenso in der Elastizität widerspiegelt und ebenfalls exakten Ozonwerten (ohne Verschiebung) besteht. Mit den Versuchsergebnissen und weiteren Auswahlkriterien wurde eine Nutzwertanalyse erstellt, bei der der kolorimetrische Sensor das beste Ergebnis hervorbrachte und daher als beste Alternative ausgewählt wurde.

Eine Kostenschätzung lässt die Vermutung zu, dass die Unterhaltskosten der Ozontechnologie in etwa denen der konventionellen chemischen Desinfektion entsprechen, was die allgegenwärtige Meinung gegenüber der „teuren" Verwendung von Ozon nicht stützt. Ergänzend muss noch erwähnt werden, dass weder die finale Reaktorstudie, die eine Performanceverbesserung von nochmals ca. 20 % verspricht, noch konstruktive Optimierungen in diese finanzielle Betrachtung miteingegangen sind. Hierdurch verbessern sich die Amortisationszeiten wiederum beträchtlich.

Die Auslegung einer Anlage zur Oberflächendesinfektion mittels Ozon kann nun auf zwei verfahrenstechnische Parameter gestützt werden, zum einen auf den Umwälzvolumenstrom (s. Gleichung 108), zum anderen auf das Sumpfvolumen (s. Gleichung 109). Mit den folgenden Auslegungsformeln wird versucht, aus einem Scale-up oder –down der Demonstrationsanlage die Anlagennennleistung (als Nominalleistung bzw. benötigte Stromstärke $I_{Appl.}$ [A]) für einen beliebigen Anwendungsfall in einer Brauerei festzulegen.

$$I_{Appl.}\,[A] = \frac{V_{Tank}}{500\,l} \cdot 320A \qquad \text{Gleichung 108}$$

$$I_{Appl.}\,[A] = \frac{\dot{V}_{\mathrm{Reinigung}}}{12\,m^3/h} \cdot 320A \qquad \text{Gleichung 109}$$

Die Parameter Sumpfvolumen und Reinigungs- bzw. Desinfektionsvolumenstrom hängen zwar ebenfalls zusammen, jedoch ergibt sich durch die Tankgeometrie immer ein Einflussfaktor, der derzeit noch nicht genau kategorisierbar ist. So werden z. B. zylindrokonische im Vergleich zu flachkonischen Tanks mit einem niedrigeren Volumenstrom gereinigt und desinfiziert, da aufgrund des in Relation gesehen geringeren Tankradius´ keine großen Wurfweiten benötigt werden. Das Sumpfvolumen wiederum bleibt dennoch ähnlich. Wahrscheinlich muss in der Realität ein Kompromiss aus diesen beiden Faktoren und zusätzlich dem Tankvolumen und seiner Höhe gefunden werden, die ebenfalls zum Desinfektionsergebnis beitragen. Versuche im Feld können weitere Informationen über diese Auslegungstheorie bringen.

In Hinsicht auf die erzielten Resultate konnten die vorliegenden Versuche bestätigen, dass die Desinfektion von Brauereianlagen mittels diamantbeschichteten Elektroden möglich ist. Optimierungsmöglichkeiten bestehen jedoch z. B. noch in der Serienfertigung der Anlage. Durch die Kompaktierung des Schaltschranks, der Sensorik und der Reaktorperipherie lässt sich das entwickelte Systems weiter verbessern. Zudem muss noch die neueste Reaktorgeneration implementiert werden, die eine gravierende Performanceverbesserung verspricht (s. oben).

6.2 Auslegungsgrundlagen für den langfristigen Elektrodenstackbetrieb und Verfahren zur Stabilitätsgewährleistung

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass eine Verkalkung der BDD-Elektroden beim Betrieb in harten Wässern kaum zu vermeiden ist. Der Kalk, der sich zwischen den BDD-Elektroden und der Nafion®-Membran bildet, kann weder durch Umpolungen, noch durch Säuren vollständig gelöst werden. Langfristig führt diese Verkalkung der Elektrodenstacks dazu, dass das Modul

nur noch über eine geringe Ozonleistung verfügt. Zudem steigt mittelfristig die Spannung an den Elektroden an.

Die Kalkablagerungen auf den Elektroden ließen sich zwar gut mit Säuren lösen, aus den schwer zugänglichen Bereichen zwischen den BDD-Elektroden und der Nafion-Membran können die Kalkagglomerate jedoch nicht mehr vollständig herausgelöst werden. Erst ein Austausch der Nafion-Membranen führt zu einer deutlichen Steigerung der Ozonleistung. (Mangold, et al., 2011)

Daraus konnte gefolgert werden, dass die BDD-Elektroden durch die Verkalkung nicht irreversibel geschädigt wurden, sondern dass die Verblockung der Membran die Ursache für die nachlassende Ozonleistung der Module war. Aus diesem Grund bietet sich an, das zur Desinfektion verwendete Wasser entweder aus der Brauwasserversorgung zu entnehmen, die bei der Bereitung von hellen Bieren eine Gesamthärte von ≤ 5 °dH aufweisen sollte und damit als günstig für den Elektrodenstackbetrieb empfunden wird, oder eine Enthärtung vorzuschalten, die vor allem Carbonathärte senkt. (Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission (MEBAK), 1997)

Ein weiterer Punkt zur Stabilisierung der Elektrodenperformance ist die Vergrößerung der Anodenfläche, um so die Stromdichte unter Verwendung der applikationsorientierten Stromstärke zu senken. Die Versuche ergeben, dass eine Stromdichte von ca. 60 - 90 mA/cm² dazu führt, dass die Klemmspannung konstant bleibt. So ergibt sich die zu den Gleichungen 108 und 109 ergänzende Gleichung 110, die die benötigte Anodenfläche (A_{Anode}) für den Anwendungsfall, ohne Berücksichtigung der Auslegungsgrundlage. Daraus ergibt sich wiederum Gleichung 111, die unter Berücksichtigung der Nominalleistung von 20 A/g/h und der Maximalstromdichte von 146 mA/cm² die gebräuchliche Angabe der Stackgröße in g/h ermöglicht. (Hampel, et al., 2005)

$$A_{Anode} = I_{Appl.} \cdot 75 \, {}^{mA}\!/_{cm^2} \qquad \text{Gleichung 110}$$

$$\dot{m}_{Ozon} = \frac{146 \, {}^{mA}\!/_{cm^2}}{A_{Anode}} \cdot 20 \, {}^{A}\!/_{{}^{g}\!/_{h}} \qquad \text{Gleichung 111}$$

Die Anodenvergrößerung zieht jedoch auch eine erhebliche Verteuerung des Verfahrens mit sich, da damit der Elektrodenanschaffungs- und –wartungspreis deutlich, um ca. das Doppelte, ansteigt. Die billigere Variante ist hier der turnusgemäße Tausch der Membranen.

6.3 Ausblick auf mögliche Alternativapplikationen / Anschlussprojekte

Die Applikation der Technologie in anderen Bereichen der Lebensmittelindustrie lässt im Hinblick auf eine eventuell komplexere Keimflora und andere Interpretationen des Desinfektionsablaufs Spielraum für weitere Forschungsarbeit. Gerade durch die Bestätigung des Desinfektionserfolges in der Brauerei ergeben sich diverse Möglichkeiten in anderen Bereichen der Life Sciences.

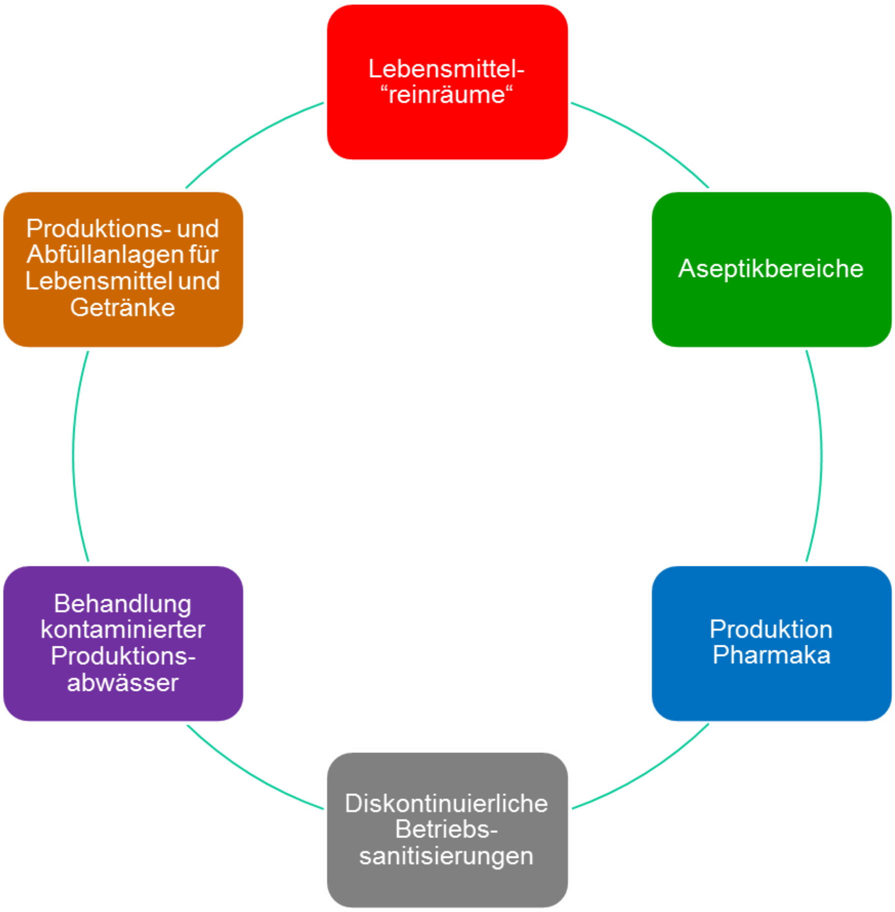


Abbildung 143: Alternative Applikationen für BDD-Elektroden im life-science-Bereich

Während sich die gedanklichen Umstrukturierungen in der Lebensmittelbranche immer mehr in Richtung der Pharmazie bewegen, gibt es neben Lebensmittel“reinräumen“ und den tatsächlich schon etablierten Aseptikbereichen an z. B. Füllorganen auch diverse andere Anwendungen, die für den Einsatz von BDD-Elektroden in Frage kommen. Allein die Behandlung von kontaminierten Abwässern, die aufgrund der Abwasserverordnung nicht direkt eingeleitet werden dürfen, stellt ein immer größeres Problem auch in der Lebensmittelindustrie dar.

Entscheidet sich ein Anwender auch gegen den kontinuierlichen Einsatz von Ozon z. B. im Produktionsbereich, so kann er immer noch eine prozessabhängige und damit diskontinuierliche Sanitisierung seines Betriebes durchführen. Gerade im Hinblick auf die Fähigkeit von Ozon, Biofilme schnell und zuverlässig abzubauen, erscheint eine solche Applikation als sinnvoll.

ZIM-Projekt „Entwicklung eines Verfahrens zur Desinfektion von Brauereinlagen mittels ozonhaltigen Wassers“ (KF2436 902 HR0):

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Projekt „NADINE – Nanoskalare Modifikation von diamantbeschichteten Elektroden für Inlinedesinfektionszwecke in unterschiedlichen Einsatzgebieten“ (03X 0087 C):

„Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03X 0087 C gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.“

IV. Literaturverzeichnis

Abberger, K. 2005. Desinfektion von Trinkwassersystemen. *Moderne Gebäudetechnik.* 2005, 12, S. 29-31.

Aqua Fontana. 2009. UV-Desinfektion. [Online] 2009. [Zitat vom: 28. August 2009.] http://www.aquafontana.de/frames/zubehoer/uv2.htm#Vorteile.

Aqua-Ville GmbH. 2010. [Online] aqua-ville GmbH, 2010. [Zitat vom: 25. Mai 2010.] http://www.aqua-ville.com/ueberuns/02b945997f0e7d306/index.html.

Ardon, M. 1965. *Oxygen.* New York : W. A. Benjamin Inc., 1965. S. 14-15.

Ayala, R. P. 2009. Photokatalytische Behandlung von biologisch schwer abbaubaren Wasserverunreinigungen mit Titandioxid und simuliertem Sonnenlicht. [Dissertation]. 2009. S. 16-23.

Bader, H. und Hoigné, J. 1981. Determination of ozone in Water by the Indigo Method. *Water Research.* 1981, S. 449-456.

Bast, E. 2001. *Mikrobiologische Methoden.* 2. Heidelberg : Spektrum Verlag, 2001. S. 7.

Becker, M. 2007. Kühlturmsanitisierung mittels ESAZON®. [Hrsg.] TU München Competence Pool Weihenstephan. [Diplomarbeit]. Freising / Weihenstephan : s.n., 2007. S. 8-12.

Becker, M. und Fottner, G. 2008. *Kühlturmsanitisierung mittels elektrolytisch generiertem Ozon.* Schrobenhausen : s.n., 2008. DBU-Abschlussbericht. AZ 24815.

Becker, M. 2011. Validierung von Ozon zur Oberflächendesinfektion. [Präsentation]. Karlsruhe : s.n., 13.-15. Februar 2011.

Behmel, U. 2010. Desinfektion für Trink- und Brauchwasser in Brauereien Teil 1. *Brauwelt.* 2010, 11, S. 314-317.

Behmel, U. 2010. Desinfektion von Trink- und Brauchwasser in Brauereien Teil 2. *Brauwelt.* 2010, 15-16, S. 448.

Belitz, H.-D., Grosch, W. und Schieberle, P. 2008. *Lehrbuch der Lebensmittelchemie.* 6. Heidelberg : Springer Verlag, 2008. S. 134 .

Belke, E. 2010. Entwicklung eines elektrochemischen Moduls zur kombinierten Wasserdesinfektion und Kalkprävention. [Vortrag zur Diplomarbeit]. 28. Februar 2010.

Bender, H. et al. 2007. *GMP-Berater Technik.* Schopfheim : Mass & Peither AG - GMP Verlag, 2007. S. 99-110.

Bendlin, H. und Eßmann, M. 2004. *Reinstwasser.* Schopfheim : Maas & Peither GMP-Verlag, 2004. S. 133.

Bendlin, H. 2004. *Reinstwasser.* Schopfheim : Maas & Peither GMP-Verlag, 2004. S. 164 f.

Bendlin, H. 2004. *Reinstwasser.* Schopfheim : Maas & Peither GMP-Verlag, 2004. S. 71 f. .

Bendlin, H. 2004. *Reinstwasser.* Schopfheim : Maas & Peither GMP-Verlag, 2004. S. 70.

Bibek, R. und Bhunia, A. 2008. *Fundamental Food Microbiology.* 4. Boca Raton : CRC Press , 2008. S. 361 f. .

Bodenschatz, W. 2006. *Kompaktwissen Desinfektion - Das Handbuch für Ausbildung und Praxis.* [Hrsg.] Walter Bodenschatz. 3. Hamburg : Behr´s Verlag, 2006. S. 155 ff. .

Bodenschatz, W. 2006. *Kompaktwissen Desinfektion - Das Handbuch für Ausbildung und Praxis.* [Hrsg.] Walter Bodenschatz. 3. Hamburg : Behr´s Verlag, 2006. S. 315.

Bodenschatz, W. 2006. *Kompaktwissen Desinfektion - Das Handbuch für Ausbildung und Praxis.* [Hrsg.] Walter Bodenschatz. 3. Hamburg : Behr´s Verlag, 2006. S. 179.

Bodenschatz, W. 2006. *Kompaktwissen Desinfektion - Das Handbuch für Ausbildung und Praxis.* [Hrsg.] Walter Bodenschatz. 3. Hamburg : Behr´s Verlag, 2006. S. 185 ff.

Bodenschatz, W. 2006. *Kompaktwissen Desinfektion - Das Handbuch für Ausbildung und Praxis.* [Hrsg.] Walter Bodenschatz. 3. Hamburg : Behr´s Verlag, 2006. S. 70.

Bodenschatz, W. 2006. *Kompaktwissen Desinfektion - Das Handbuch für Ausbildung und Praxis.* [Hrsg.] Walter Bodenschatz. 3. Hamburg : Behr´s Verlag, 2006. S. 411.

Bodenschatz, W. 2006. *Kompaktwissen Desinfektion - Das Handbuch für Ausbildung und Praxis.* [Hrsg.] Walter Bodenschatz. 3. Hamburg : Behr´s Verlag, 2006. S. 182.

Bodenschatz, W. 2006. *Kompaktwissen Desinfektion - Das Handbuch für Ausbildung und Praxis.* [Hrsg.] Walter Bodenschatz. 3. Hamburg : Behr´s Verlag, 2006. S. 410 f.

Bodenschatz, W. 2006. *Kompaktwissen Desinfektion - Das Handbuch für Ausbildung und Praxis.* [Hrsg.] Walter Bodenschatz. 3. Hamburg : Behr´s Verlag, 2006. S. 68.

Bodenschatz, W. 2006. *Kompaktwissen Desinfektion - Das Handbuch für Ausbildung und Praxis.* [Hrsg.] Walter Bodenschatz. 3. Hamburg : Behr´s Verlag, 2006. S. 1.

Braunwarth, H. und Brill, H. 2008. Aseptische Filtration. [Buchverf.] A. Kramer und O. Assadian. [Hrsg.] A. Kramer und O. Assadian. *Wallhäußers Praxis der Sterilisation, Desinfektion, Aseptik und Konservierung.* 6. Stuttgart : Thieme Verlag, 2008, S. 139 ff. .

Bremer. 2009. Telefonische Auskunft, TÜV Süd. 20. Mai 2009.

Bronkhorst Mättig GmbH. 2009. Surface Treatment - Diamond Deposition HFCVD. 2009, S. 1-2.

Burton, L. B. 2002. *Wastewater Engineering - Treatment and Reuse.* 4. 2002. S. 289.

Buxton, G. V., et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueos solution. *Journal Physics Chemistry Reference Data.* 17, S. 513-886.

Canizares, P., et al. 2005. Persulfate Activation by BDD-Electrodes. *Journal Chemistry Technology Biotechnology.* 2005, 80, S. 565.

Chemgapadia. 2009. Radikalische Substitution - Mechanismus. [Online] 2009. [Zitat vom: 31. August 2009.] http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/12/oc/vlu_organik/radikale/substitutionsmech.vlu/Page/vsc/de/ch/12/oc/radikale/subst_mechanismus/subst_mechanismus.vscml.html.

Choy, K. L. 2003. Chemical vapour deposition. *Progress in Material Science.* 2003, 48, S. 57-170.

Comninellis, C. 2011. History and future of the BDD electrodes. [Vortrag zum 10jährigen Gründungsjubiläum der Condias GmbH]. Itzehoe : s.n., 2011.

Condias GmbH. 2006. Analyenvorschrift "Indirekte Messung von Ozon mit der Indigo-Methode" (nach Hoigné 1981). 2006.

Condias GmbH. 2007. Desinfektion mit Diamantelektroden. [Broschüre]. Itzehoe : s.n., 2007.

Condias GmbH. 2005. DIACHEM®-Electrodes for wastewater treatment - a new type of electrochemical AOP. [Broschüre]. Itzehoe : s.n., 2005.

CRC. 1990. *Handbook of Chemistry and Physics.* [Hrsg.] D. L. Lide. Boca Raton : CRC Press, 1990.

Criegee, R. 1975. Mechanism of Ozonolysis. *Angewandte Chemie International Edition in English.* 1975, 14, S. 745-752.

Crittenden, J. C., et al. 2005. *Water treatment: Principles and Design.* 2. New Jersey : Wiley, 2005.

d´Ans, J. und Frey, W. 1912. *Bericht der deutschen chemischen Gesellschaft.* 1912, Bd. II, S. 1845-1858.

Delgado, A. 2004. Skript Strömungsmechanik. [Skript]. Freising / Weihenstephan : Lehrstuhl für Strömungsmechanik, 2004.

Denk, R. 2007. *GMP-Berater Band 4: Containment & Hygienic Design.* 2. Schopfheim : Mass & Peither AG - GMP-Verlag, 2007. S. 56-63.

Deutsches Institut für Normung e. V. -DIN-. 2009. DIN 10516: 2009-05. 2009. S. 3.

Deutsches Institut für Normung e. V. -DIN-. 1974. DIN 4768, Blatt 1, Aug. 1974 - Ermittlung der Rauheitsmessgroessen R tief a, R tief z, R tief max mit elektrischen Tastschnittgeraeten; Grundlagen. Berlin/West : s.n., 1974. S. 4.

Deutsches Institut für Normung e. V. -DIN-. 1995. DIN EN ISO 2178:1995 Nichtmagnetische Überzüge auf magnetischen Grundmetallen - Messen der Schichtdicke - Magnetverfahren. Berlin : s.n., 1995.

Deutsches Institut für Normung e. V. -DIN-. 2006. EN 12740. 2006. S. 5.

Dinter, L. 2009. Elektrolyse und verwandte Verfahren zur Anwendung in der Desinfektion. *Brauwelt.* 2009, 23.

Dittrich, H. 1993. *Mikrobiologie der Lebensmittel - Getränke.* Hamburg : Behr´s Verlag, 1993. S. 315 ff.

Dittrich, H. 1993. *Mikrobiologie der Lebensmittel - Getränke.* Hamburg : Behr´s Verlag, 1993. S. 169 ff. .

Duo, I. et al. 2004. Electron transfer kinetics on boron-doped diamond Part I: Influence of anodic treatment. *Journal of Applied Electrochemistry.* 2004, 34, S. 935-943.

DVGW Regelwerk 2002. Merkblatt W 225: Ozon in der Wasseraufbereitung.

Eigener, U. 2008. Konservierung. [Buchverf.] A. Kramer und O. Assadian. *Wallhäußers Praxis der Sterilisation, Desinfektion, Aseptik und Konservierung.* 6. Stuttgart : Thieme Verlag, 2008, S. 255 ff. .

Eliasson, B., Hirth, M. und Kogelschatz, U. 1987. Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 1987, 20, S. 1421-1437.

ESAU & HUEBER GmbH. 2010. NADINE - Nanoskalare Modifikation von diamantbeschichteten Elektroden für Inlinedesinfektionszwecke in unterschiedlichen Einsatzgebieten - Teilantrag ESAU & HUEBER GmbH. [BMBF-Antrag]. 2010. 03X 0087C.

Evers, H. und Wolf, D. 2008. Wachstum, Vermehrung und Reduzierung von Mikroorganismen haben mathematisch viel gemeinsam. *Flüssiges Obst.* 2008, S. 139.

Evers, H., et al. 2009. Elektrodiaphragmatisch hergestellt - Der Einsatz von Anolytlösungen als Desinfektionsmittel. *Brauindustrie.* 2009, 12.

Fabjan, C. 1975. Die kathodische Reduktion von Ozon in sauren Elektrolyten - Zusammenfassung. *Electrochimica Acta.* 1975.

Falkner, B. 2009. Gasentladungslampen. [Online] 2009. [Zitat vom: 24. August 2009.] http://www.uni-muenster.de/PhysikTD/gasentladungslampen.html.

FIGAWA Arbeitskreis Ozon. 1985. Ozontechnik Deutscher Unternehmen. [Arbeitskreisbericht]. 1985. 36.

Fischer, V. 2010. *Sanitärtechnik.* s.l. : Innowatech GmbH, 2010.

Floriano, W. B., Blaszikoswki, S. R. und Nascimento, M. A. C. 1995. *Journal Molecular Structure (Theochem).* 1995, 335, S. 51-57.

Förster, H. et al. 2002. Comparative Investigations of Hypochlorite Formation on Platinum and Diamond Electrodes. *New Diamond and Frontier Carbon Technology.* 12, 2002, 2.

Fottner, G. 2006. Bedienungsanleitung ESAZON®-Stack. Schrobenhausen : ESAU & HUEBER GmbH, 2006.

Fryda, M. 2003. *The Electrochemical Society Interface.* 2003, S. 40-44.

Fryda, M. 1997. Diamantschichten für die chemische Industrie. *Nachrichten Chemie, Technik, Labor.* 1997, 4.

Fryda, M. 2009. Mündliche Auskunft. Schrobenhausen : s.n., 17. November 2009.

Fryda, M. 2010. NADINE-Treffen: Grundlagen Diamantelektroden. Schrobenhausen : s.n., 6. Oktober 2010.

Fryda, M. und Matthee, T. 2004. *Diamantelektroden in der Elektrochemie oder "diamonds are the electrochemist´s best friend?!".* s.l. : Condias GmbH, 2004.

Fuchs, G. 2006. *Allgemeine Mikrobiologie.* 8. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 2006. S. 183 f.

Geiß, R. 2009. Oberflächendesinfektion mit ozonisiertem Wasser – Validierung von Bacillus atrophäus zur Anwendung von Ozon in der Aseptik. [Studienarbeit]. Freising / Weihenstephan : TU München, 2009.

Glas, K. 2006. Skriptum Trink-, Brauch- und Abwasser. München : TU München, 2006.

Goroncy-Bermes, P. 2010. *Nutzen der EN-Prüfungen von Desinfektionsmitteln für die pharmazeutische Industrie.* s.l. : Schülke & Mayr GmbH Norderstedt, 2010.

Greving, J. und Unrecht, B. 2006. Ein "ideales" Biozid. *Brauindustrie.* 2006, 1, S. 34-36.

Grosjean, D., et al. 1988. Ozone fading of organic colorants: Products and mechanism of the reaction of ozone with curcumin. *Environmental science & technology.* 22, 1988, 11, S. 292-298.

Grote, K. H. und Feldhusen, J. 2007. *Dubbel - Taschenbuch für den Maschinenbau - Teil A.* 21. Heidelberg : Springer Verlag, 2007. S. 4 f.

Grote, K.-H. und Feldhusen, J. 2007. *Dubbel - Taschenbuch für den Maschinenbau - Teil R.* 21. Heidelberg : Springer Verlag, 2007. S. 42.

Grund, H. 2008. Optimierte Hygiene im Getränke-Abfüllprozess. *Brauwelt.* 2008, 39-40.

Grund, H. 2007. Sichere und ökologische Betriebshygiene in der Produktion und Abfüllung von Getränken mittels "Membranzellen-Elektrolyse". *Brauwelt.* 2007, 10, S. 242-245.

Grundfos AG. 2010. Datenheft: Pumpen nach Maß - Kundenspezifische CR-Pumpen für industrielle Anwendungen aller Art. [Datenheft]. 2010.

Gründler, P. 2004. *Chemische Sensoren.* 3. Heidelberg : Springer Verlag, 2004. S. 167 ff. .

Günsel, M. und Praeckel, U. 1998. Möglichkeiten der Kosteoptimierung im Reinigungs- und Desinfektionsprozess. *Brauindustrie.* 1998, 7, S. 416.

Haar, M. 2010. Untersuchung der kathodischen Kalkabscheidung in einem elektrochemischen Modul zur Ozonerzeugung. [Diplomarbeit]. Idstein : s.n., 17. Juni 2010.

Hach Ultra Analytics GmbH. 2008. Bedienerhandbuch EC Sensor. 2008.

Hampel, A. und Neupetsch, S. 2005. Betriebsanleitung "DIACHEM®-SPE-Elektrodenstack. [Betriebsanleitung]. 2005.

Hapke. 2010. Ozon. *Ozon.* [Online] 2010. [Zitat vom: 8. Februar 2012.] http://www.tu-harburg.de/b/hapke/ozon.html.

Hazen und Sawyer. 1992. *Disinfection Alternatives for Safe Drinking Water.* New York : Van Nostrand, Reinhold, 1992.

Heim, C. und Glas, K. 2011. Ozonierung in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie: Herstellungsverfahren und Einsatzgebiete. *Brauwelt.* 2011, 7, S. 190 - 192.

Heim, C. 2011. *Verwendungsnachweis, Teil Sachbericht TU München Projekt "Entwicklung einer Verfahrens zur Desinfektion von Brauereianlagen mittels ozonhaltigem Wasser".* Freising / Weihenstephan : s.n., 2011.

Heyse, K.-U. 2008. Praxishandbuch der Brauerei. *Reinigung und Desinfektion von Koller, A. .* Hamburg : Behr´s Verlag, 2008.

Hofmann, J. 2006. Skript Hygienic Design. Freising / Weihenstephan : Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde, TU München, 2006.

Hoigné, J. und Bader, H. 1977. Beeinflussung der Oxidationswirkung von Ozon und OH-Radikalen durch Carbonat. *Vom Wasser.* 1977, 48, S. 238-304.

Hoigné, J. und Bader, H. 1976. The Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation Processes in Aqueous Solutions. *Water Research.* 10, 1976, S. 377-386.

Höll, K. 2002. *Wasser.* 8. Berlin / New York : De Gruyter, 2002. S. 56 f.

Horn, H. 2009. Verfahrenskombination bei der Ozonierung. [Präsentation Wasserseminar 2009]. 2009.

Iotronic GmbH. 2010. [Online] Iotronic GmbH, 2010. [Zitat vom: 25. Mai 2010.] http://www.iotronic.de/deutsch/info/wasserdesinfektion_alternativ.html.

Johnson, R. L., Tratnyek, P. G. und O´Brien Johnson, R. 2008. Persulfate Persistance under Thermal Activation Conditions. *Environment Science Technology.* 2008, 42, S. 9350-9356.

Jordanis, C. et al. 1985. Elektrochemische Abscheidung von Sauerstoff und Ozon an Bleidioxid-/Platinanoden in wässrigen Elektrolyten. *Electrochimica Acta.* 1985, 30, S. 753-756.

Karsten, U. 2009. UV-Anpassung. [Online] 2009. [Zitat vom: 25. August 2009.] http://www.biologie.uni-rostock.de/angoekol/Ulf/uvanpassung.htm.

KHS TILL. 2007. Keg washing, sterilising, filling and handling. [Broschüre]. Bad Kreuznach : s.n., 2007. S. 4 f.

Kiefer, M. 2002. Zum antioxidativen Verteidigungssystem von Mesembryanthemum crystallinum. [Dissertation]. 2002. S. 1-6.

Kim, J., Yousef, A. und Dave, S. 1999. Application of ozone for enhancing the microbiological safety and quality of foods. *Journal of Food Protection.* 9, 1999, 62, S. 1071-1087.

Kleiner, U. 2001. Anwendungen von Ozon im Lebensmittelbereich. *Fleischwirtschaft.* 2001, 12, S. 88-90.

Kogelschatz, U., Eliasson, B. und Egli, W. 1999. From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges. *Pure Application Chemistry.* 1999, 10, S. 1819-1828.

Koller, W. 2008. Grundlagen der Reinigung und Reinigungsverfahren für medizinisch relevante Bereiche. [Buchverf.] A. Kramer und O. Assadian. [Hrsg.] A. Kramer und O. Assadian. *Wallhäußers Praxis der Sterilisation, Desinfektion, Aseptik und Konservierung.* 6. Stuttgart : Thieme Verlag, 2008, S. 324 f. .

Kraft, A., et al. 1999. *Journal Application Electrochemistry.* 1999, 29, S. 895.

Kramer, A. und Assadian, O. 2008. *Wallhäußers Praxis der Sterilisation, Desinfektion, Aseptik und Konservierung.* 6. . Stuttgart : Thieme Verlag, 2008. S. 633 ff.

Kramer, A. und Assadian, O. 2008. *Wallhäußers Praxis der Sterilisation, Desinfektion, Aseptik und Konservierung.* 6. Stuttgart : Thieme Verlag, 2008. S. 41 ff.

Kramer, A. und Assadian, O. 2008. *Wallhäußers Praxis der Sterilisation, Desinfektion, Aseptik und Konservierung.* 6. Stuttgart : Thieme Verlag, 2008. S. 47.

Kramer, A. und Assadian, O. 2008. *Wallhäußers Praxis der Sterilisation, Desinfektion, Aseptik und Konservierung.* 6. Stuttgart : Thieme Verlag, 2008. S. 165 f.

Kramer, A. und Assadian, O. 2008. *Wallhäußers Praxis der Sterilisation, Desinfektion, Aseptik und Konservierung.* 6. Stuttgart : Thieme Verlag, 2008. S. 161 ff. .

Kreyszig, E. 1998. *Statistische Methoden und ihre Anwendungen.* 1998. S. 191 F.

Kreyszig, E. 1998. *Statistische Methoden und ihre Anwendungen.* 1998. S. 37 f.

Kulozik, U. und Mitarbeiter. 2010. Skript Grundlagen der Reinigung und Desinfektion. [Skript]. Freising / Weihenstephan : Lehrstuhl für Lebensmittelverfahrenstechnik und Molkereitechnologie, 2010.

Kunze, W. 1998. *Technologie Brauer und Mälzer.* 8. Berlin : VLB Berlin, 1998. S. 402.

Kunze, W. 1998. *Technologie Brauer und Mälzer.* 8. Berlin : VLB Berlin, 1998. S. 645 ff.

Kunze, W. 2007. *Technologie Brauer und Mälzer.* 9. Berlin : VLB Berlin, 2007. S. 588 f.

Kurzmann, G. 1993. *Ozonanwendung in der Wasseraufbereitung.* Ehningen : expert, 1993. S. 1-4.

Kurzweil, P. und Scheipers, P. 2009. *Chemie: Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente.* 4. Wiesbaden : Vieweg Verlag, 2009. S. 172 f. .

Laffer, R. 2010. *Infektionsgefahren im OP - Optimierungsmöglichkeiten?* Aarau : s.n., 25. Mai 2010.

Lang-Halter, E. 2010. Validierungskeime Labor. [Dokument]. Freising / Weihenstephan : s.n., 2010.

Lecher, K., Lühr, H.-P. und Zanke, U. 2001. *Taschenbuch der Wasserwirtschaft.* 8. Berlin : Zanke, Ulrich, 2001. S. 856.

Lecher, K., Lühr, Hans-Peter und Zanke, U. 2001. *Taschenbuch der Wasserwirtschaft.* [Hrsg.] U. Zanke. 8. Berlin : s.n., 2001. S. 856.

Leitzke, A. 2003. Mechanistische und kinetische Untersuchungen zur Ozonolyse von organischen Verbindungen in wässriger Lösung. Duisburg : s.n., 2003. S. 5.

Leitke, A. 2003. Mechanistische und kinetische Untersuchungen zur Ozonolyse von organischen Verbindungen in wässriger Lösung. [Dissertation]. Duisburg : s.n., 2003. S. 4.

Lenntech AG. 2010. Desinfektionsnebenprodukte Ozon. [Online] Lenntech AG, 2010. http://www.lenntech.de/desinfektionsnebenprodukte.htm.

Lindemann, B. 1989. Die Desinfektion in der Brauerei. *Brauereiforum.* 1989, 2, S. 39-40.

Lopez-Gálvez, F., et al. 2008. Disinfection potential of ozone, ultraviolet-C and their combination in wash water for the fresh-cut vegetable industry. *Food Microbiology.* September 2008, 25, S. 809-814.

Lopez-Galvez, F., et al. 2012. Electrochemical disinfection: An efficient treatment to inactivate Escherichia coli O157:H7 in procss wash water containing organic matter. *Food Microbiology.* Mai 2012, 30, S. 146-156.

Macherey-Nagel GmbH. 2006. Bedienungsanleitung Photometer NANOCOLOR® 500 D. [Bedienungsanleitung]. 2006.

Macherey-Nagel GmbH. 2009. BioFix®Lumi ATP Schnelltest für Flüssigproben Art.-Nr. 946006. 2009.

Macherey-Nagel GmbH. 2009. BioFix®Lumi ATP Schnelltest zur Hygienekontrolle von Oberflächen Art.-Nr. 946001. 2009.

Mahr GmbH. 2005. Bedienungsanleitung Perthometer M1. s.l. : Mahr GmbH, 2005.

Mangold, K. M. und Weidlich, C. 2011. *Entwicklung eines elektrochemischen Moduls zur kombinierten Wasserdesinfektion und Kalkprävention.* Frankfurt a. M. : s.n., 2011. AiF-Abschlussbericht. IGF-Nr. 15506 N.

Meierkordt, T. 2008. Es ändert sich etwas - Gute CIP-Ergebnisse kommen nicht von alleine. *Brauindustrie.* 2008, 3, S. 31-33.

Meierkordt, T. 2005. Kontrolliert sauber - Wirtschaftliche Behälterreinigung. *Chemie und Technik.* 2005, 5, S. 68-70.

Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission (MEBAK). 1997. *Brautechnische Analysemethoden.* [Hrsg.] Dr. Heinrich Pfenninger. 3. Freising : Selbstverlag der MEBAK, 1997. S. 90.

Mettler-Toledo AG. 2006. Bedienerhandbuch: 3X8-210 - Sensoren für gelöstes Ozon. s.l. : Mettler-Toledo, 2006.

Meuli, K. 1993. *Ozonanwendung in der Wasseraufbereitung.* Ehningen : expert, 1993. S. 18 ff. .

Meyer. 1987. *Meyers großes Taschenlexikon.* 2. Mannheim : s.n., 1987. Bd. 16.

Moraes, J. E. F., et al. 2004. Treatment of saline wastewater contaminated with hydrocarbons by the photo-Fenton process. *Environment Science Technology.* 2004, 38, S. 1183 - 1187 .

Mortimer, Charles E. 1987. *Chemie - Das Basiswissen der Chemie.* 5. Stuttgart : Thieme Verlag, 1987. S. 379.

Mrozek, H. 1996. Grundvorgänge bei der Desinfektion. [Buchverf.] G. Wildbrett. *Reinigung und Desinfektion in der der Lebensmittelindustrie.* 1. Hamburg : Behr´s Verlag, 1996, S. 57 f.

Multhauf, M. 2006. Betrieb von ozonisierten Reinstwasseranlagen in der Pharmaindustrie. *Pharmazeutische Industrie.* 10, 2006, 68 , S. 1207 - 1213.

Mutschmann, J. und Stimmelmayr, F. 2007. *Taschenbuch der Wasserversorgung.* 14. Wiesbaden : s.n., 2007. S. 303 ff. .

Mutschmann, J. und Stimmelmayr, F. 2007. *Taschenbuch der Wasserversorgung.* 14. Wiesbaden : s.n., 2007. S. 262.

Mutschmann, J. und Stimmelmayr, F. 2007. *Taschenbuch der Wasserversorgung.* 14. Wiesbaden : s.n., 2007. S. 308 ff.

Mutschmann, J. und Stimmelmayr, F. 2007. *Taschenbuch der Wasserversorgung.* 14. Wiesbaden : s.n., 2007. S. 309.

Niaounakis, M. und Halvadakis, C. P. 2006. Olive processing waste management. *Literature review and patent survey.* 2., 2006, S. 4 ff. .

Nissen, J. 1986. Rationelle Erzeugung und Anwendung von Ozon. [Hrsg.] Universität Carolo-Wilhelmine. [Dissertation]. Braunschweig : s.n., 1986. S. 27.

Noll, J. 2006. Entkeimung von Brau- und Brauchwasser mittels Ozon nach dem Verfahren ESAZON®. Freising : TU München / Weihenstephan, 2006.

Ose, R. 2003. *Elektrotechnik für Ingenieure.* 2. Leipzig : Carl Hanser Verlag, 2003. S. 121 f. .

Ostwald, B. 2009. Ozoniertes Wasser als Reinigungs- und Desinfektionsmittel in Brauereien. *Brauwelt.* 2009, 23, S. 649-651.

Ott, G. 2004. Skript Geochemisches Praktikum. Karlsruhe : Universität Karlsruhe, 2004. S. 5.

Palitzsch, K., et al. 2005. Ozon in Waldökosystemen aus atmosphärischer und pflanzenphysiologischer Sicht. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung.* 2005, 4, S. 231-235.

Panizza, M. und Cerisola, G. 2005. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochmicia Acta.* 51, 2005, S. 191-199.

Panizza, M. und Cerisola, G. 2009. Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chemical reviews.* 2009, 109, S. 6541-6569.

Papula, L. 2003. *Mathematische Formelsammlung für Ingenieure und Naturwissenschaftler.* 8. Wiesbaden : Vieweg Verlag, 2003. S. 145 f.

Persons, S. 2005. *Advanced Oxidation Processes for Water and Waste Water Treatment.* s.l. : IWA Publishing, 2005. S. 512.

Polygrat AG. 2007. Datenblatt Antox 90 E. [Datenblatt]. München : s.n., 2007.

Porembra, Sachverständigenbüro Dr. Kurt. 2005. Prüfbericht Testung der Wasser-Desinfektionseinheit Condiapure®. Warwerort : s.n., 5. April 2005.

Postlethwait, E. M., et al. 1998. O3-induced formation of bioactive lipids: estimated surface concentrations and lining layer effects. *American Journal of Physiology.* 6, 1998, 274, S. 1006-1016.

Reiser. 2008. Essigsäure - eine Allerweltssubstanz. [Online] 13. Februar 2008. [Zitat vom: 25. Mai 2010.] http://www.chemie.uni-regensburg.de/Reiser/ChemieAlltag/Essigsäure.pdf.

Rheinbaben, Friedrich von. 2009. Trinkwasser allein desinfiziert nicht - was ist von elektrolytisch hydrolysierten Kochsalzlösungen als Desinfektionsverfahren zu halten? *Fleischwirtschaft.* 2009, 9.

Roempp Online Datenbank. 2011. *Ozon.* 23. August 2011.

Roeske, W. 2007. *Trinkwasserdesinfektion.* 2. München : s.n., 2007. S. 55 ff. .

Roeske, W. 2007. *Trinkwasserdesinfektion.* 2. München : s.n., 2007. S. 43 ff. .

Roeske, W. 2007. *Trinkwasserdesinfektion.* 2. München : s.n., 2007. S. 93 ff. .

Rothe, Matthias. 2009. Ozon in der Tafelwasserproduktion. [Präsentation]. Bremerhaven : s.n., 11. November 2009.

Rychen, P. et al. 2003. Water Treatment Applications with BDD Electrodes and the DiaCell Concept. *New Diamant and Frontier Carbon Technology.* 2003, 13.

Saefkow, G. 2005. Elektrochemische Aktivierung als potenzielles Verfahren zur Vermeidung und Elimination von Biofilmen in trinkwasserführenden Systemen. *Hyg Med30.* 2005, 11.

Saefkow, M. 2010. Innovatives Desinfektionsverfahren für die Brau- und Getränketechnologie. *Technik & Technologie.* [Präsentation]. 2010.

Schmidt, H. 1989. *Katechismus der Brauerei-Praxis.* 15. Nürnberg : Hans Carl Fachverlag, 1989. S. 347.

Schmidt, H. 1989. *Katechismus der Brauerei-Praxis.* 15. Nürnberg : Hans Carl Fachverlag, 1989. S. 350.

Schönbein, C. F. 1840. Beobachtungen über den bei der Elektrolysation des Wassers und dem Ausströmen der gewöhnlichen Elektrizität aus Spitzen sich entwickelnden Geruch. *Pogg. Am.* 1840, 50, S. 616-635.

Schreiner, G. 2008. *Grundlagen und Anwendungen der modernen Peressisäure-Desinfektion.* s.l. : Fachakademie für angewandte Hygiene, 2008.

Schriever, K.-H. und Schuh, F. 1980. *Enzyklopädie Naturwissenschaft und Technik.* s.l. : Verlag Moderne Technik, 1980. S. 3158.

Schulze-Bremer GmbH. 2010. [Online] 2010. http://www.schulzebremer.com/media/products/0799691001218186148.pdf.

Schumacher, J. 2005. Ozonung zur weitergehenden Aufbereitung kommunaler Kläranlagenabläufe. [Hrsg.] Fakultät III - Prozesswissenschaften Technische Universität Berlin. [Dissertation]. Berlin : s.n., 2005. S. 25-27.

Schweizerische Gesellschaft für Lebensmittelhygiene SGLH. 1988. Arbeitstagung Reinigung und Desinfektion im Lebensmittelbereich: Vorträge der 21. Arbeitstagung. *Die Gesellschaft.* 24. November 1988.

Siemens Water Technologies. 2011. *Wallace & Tiernan Product Sheet DIOX-A10 Chlorine dioxide generator.* s.l. : Siemens Water Technologies, 2011.

Singer, P. C., Borchardt, J. H. und Colthurst, J. M. 1980. The Effects of Permanganate Pretreatment on Trihalomethane Formation in Drinking Water. *J. AWWA.* 72, 1980, 10, S. 573-578.

Sohn, J., et al. 2004. Disinfectant decay and disinfection by-product formation model development: chlorination and ozonation by-products. *Water Research.* 2004, 28, S. 2461-2478.

Sommer, et al. 1992. Skript Dispere Verfahrenstechnik. Freising / Weihenstephan : Lerhstuhl für Maschinen- und Apparatekunde, TU München, 1992.

Speckle, B. 2001. *Streit ums Bier in Bayern: Wertvorstellungen um Reinheit, Gemeinschaft und Tradition.* s.l. : Wasmann Verlag, 2001. S. 120.

Staehlin, J. und Hoigné, J. 1985. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environmental Science and Technology.* 1985, 19, S. 1206-1212.

Staehlin, J. und Hoigné, J. 1983. Reaktionsmechanismen und Kinetik des Ozonzerfalls in Wasser in Gegenwart organischer Stoffe. *Vom Wasser.* 1983, 61, S. 337-345.

Stasinakis, A. S. 2008. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment. *Global NEST Journal.* 10, 2008, 3, S. 376-385.

Südzucker AG. 1998. Handbuch Erfrischungsgetränke, Teil 2, Abschnitt 4.4. Mannheim : s.n., 1998. S. 1 - 17.

SWAN Analytics . 2010. Betriebsanleitung AMI Codes II. Riedikon-Uster : SWAN Analytics, 2010.

SWAN Analytics. 2006. Bedienungsanleitung Chematest 20 A70.065.620. [Bedienungsanleitung]. Riedikon-Uster : s.n., 2006.

Tamm, U. 2002. Beseitigung von organischen Schadstoffen in Abgasen durch Oxidation mit Ozon. [Dissertation]. Halle-Wittenberg : Martin-Luther Universität, 2002. S. 10 ff.

Thalmann, P. 2001. *Faktenblatt chemische Desinfektion.* [Hrsg.] Kontrollstelle für Chemie- und Biosicherheit (KCB) des Kantonalen Laboratoriums Basel-Stadt. 13. August 2001.

Trepte, J. 2011. Mündliche Auskunft im Zuge einer Führung durch die Produktionsstätte der Condias GmbH. Itzehoe : s.n., 13. April 2011.

Trinkwasserverordnung 2001. 2006. Trinkwasserverordnung 2001 - Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren §11 (idF vom 6. 6 Änderung, Stand Juli 2006). 2006.

Trinkwasserverordnung 2001. 2009. Trinkwasserverordnung 2001 (idF vom Dezember 2009). 2009.

TU Darmstadt. 2008. Übungsskript und Formelsammlung TSL. [Skript]. Darmstadt : s.n., 1. Februar 2008.

TU München. 2001. Physikalisches Praktikum Weihenstephan - Versuch Elektrolyse. Freising / Weihenstephan : s.n., 2001.

TUM; ESAU & HUEBER GmbH. 2010. Anlage 4 zum Antrag des Kooperationsprojekts "Entwicklung eines Verfahrens zur Desinfektion von Brauereianlagen mittels ozonhaltigen Wasser". Freising / Schrobenhausen : s.n., 2010. S. 1 - 3 .

TUM; ESAU & HUEBER GmbH. 2010. Kooperationsvereinbarung für das Projekt "Entwicklung eines Verfahrens zur Desinfektion von Brauereianlagen mittels ozonhaltigen Wassers". Freising / Schrobenhausen : s.n., 2010. S. 7.

Türk, Jochen. 2009. Eliminierung von Spurenstoffen mittels erweiterter Oxidationsverfahren / AOP. [Präsentation Wasserseminar 2009]. 2009.

Ullmann. 1976. *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie.* 4. 1976. S. 260 f. Bd. 10.

Ullmann. 1981. *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie.* 4. Weinheim : Verlag Chemie, 1981. S. 400-408.

US EPA. 2011. *Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual: Chapter 5 Potassium Permanganate.* [Guidance Manual] [Hrsg.] OW, Office of Ground Water and Drinking Water US EPA. 18. Mai 2011.

Vatistas, N., et al. 2006. Chapter 21: Oxidant Production on Bdd Anodes and Advanced Oxidation Process. *Diamond Electrochemistry.* 2006.

VDMA. 2002. Merkblatt: Prüfung von Aseptikanlagen mit Packmittelentkeimungsvorrichtungen auf deren Wirkungsgrad. Frankfurt a. M. : s.n., 2002.

VDMA. 2007. Merkblatt: Riboflavin für keimarme oder sterile Verfahrenstechniken, Fluoreszenztest zur Prüfung der Reinigbarkeit, für Lebensmittel, Aseptik, Pharmazie und Chemie. Dezember 2007.

Vogelpohl, H. und Mitarbeiter. 2006. Skriptum Brauereianlagen. [Skriptum]. Freising / Weihenstephan : Lehrstuhl für Verpackungstechnik , 2006.

Wagner, N. 2010. Wirtschaftliche CIP-Reinigung. *www.kem.de.* [Online] 2010. [Zitat vom: 13. Februar 2012.] http://kem.de/messtechnik/-/article/5829525/25657785/wirtschaftliche-CIP-reinigung/art_co_INSTANCE_0000/maximized/.

Wallhäußer, K. H. 1995. *Praxis der Sterilisation - Desinfektion - Konservierung.* 5. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 1995. S. 196 ff.

Wallhäußer, K. H. 1995. *Praxis der Sterilisation - Desinfektion - Konservierung.* 5. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 1995. S. 388 ff.

Wallhäußer, K. H. 1995. *Praxis der Sterilisation - Desinfektion - Konservierung.* 5. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 1995. S. 388 f. .

Wallhäußer, K. H. 1995. *Praxis der Sterilisation - Desinfektion - Konservierung.* 5. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 1995. S. 263 .

Wallhäußer, K. H. 1995. *Praxis der Sterilisation - Desinfektion - Konservierung.* 5. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 1995. S. 316 f. .

Wallhäußer, K. H. 1995. *Praxis der Sterilisation - Desinfektion - Konservierung.* 5. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 1995. S. 527.

Wang, X. F., et al. 2012. Controllable oxidization of boron doped nanodiamond covered with differend solution via UV/ozone treatment. *Diamond and Related Materials.* April 2012, 24, S. 146-152.

Wedeco AG. 2009. Wirtschaftliche Desinfektion mit UV-Licht. [Broschüre]. 2009. S. 2.

Wildbrett, G. 1996. *Reinigung und Desinfektion in der Lebensmittelindustrie.* 1. Hamburg : Behr´s Verlag, 1996. S. 1-4.

Wildbrett, G. 1996. *Reinigung und Desinfektion in der Lebensmittelindustrie.* 1. Hamburg : Behr´s Verlag , 1996. S. 14.

Winkelmann, B. 2005. Trimeta NOD - ein nicht oxidierendes Desinfektionsmittel. *Brauwelt.* 2005, 21, S. 636.

Wolf, W. 2009. *CIP-Design von Tiefziehverpackungsanlagen.* s.l. : MULTIVAC Sepp Hagenmüller GmbH & Co. KG, 2009.

WWT-GmbH. 2006. Seminar Wassseraufbereitung/Wasserversorgung. 2006.

Yahya, M. T., Landeen, L. K. und Gerba, C. P. 1990. Inactivation of Legionella pneumophila by Potassium Permanganate. *Environmental Technology.* 1990, 11, S. 657-662.

Zehetgruber, C. 2009. Ursache erforschen und beheben - Desinfektion von Wasser in der Getränkeindustrie. *Getränkeindustrie.* 2009, 1.

7. Anhang

Ingolstädter Kommunalbetriebe AöR • 85047 Ingolstadt

Stadtwerke Schrobenhausen
Carl-Poellath-Str. 19

86529 Schrobenhausen

Trinkwasserlabor
Telefon 0841/ 305-35 20
Telefax 0841/ 305-35 29
trinkwasserlabor@in-kb.de

Geschäftsstelle
Unterhaunstädter Weg 47
D-85055 Ingolstadt

Kundennummer: 1000873
Auftrag: 2 17 334
Ingolstadt, 14.12.2011 / JMr

Befund der chemischen Wasseruntersuchung

Prüfzeitraum: 03.11.2011 bis 14.12.2011
Probenehmer: Hüttinger
Probenmaterial: Trinkwasser
Untersuchungsart: Period. Unters. gem. TrinkwV 2001

WV Schrobenhausen (NORD)

C-045 621
Entnahmestelle: AWO Drei Linden, Spüle Heizraum
Probenahme am: 03.11.2011
Probenahmezeit: 11:35 Uhr
Kennzahl: 1230 0185 000 80
Probeneingang am: 03.11.2011

Parameter	Verfahren	**Ergebnis**	Nachw.-grenze	Grenzwert TrinkwV	Dimension
Geruch, vor Ort	DEV B1/2	geruchlos			
Geschmack, vor Ort	DEV B1/2	ohne			
Geruchsschwellenwert 12°C	DEV B1/2	<1	1	2	
Geruchsschwellenwert 25°C	DEV B1/2	<1	1	3	
Wassertemperatur, vor Ort	DEV C4	13,2			°C
Färbung (Hg 436 nm)	DEV C1-3	<0,1	0,1	0,5	/m
Trübung	DEV C2	0,49	0,1	1,0	NTU
pH-Wert, vor Ort/Bew.temp.	DEV C5	7,83 bei 13,2°C		6,5 - 9,5	
pH n. Calcitsättgg./Bew.temp.	DEV C10-R3	7,49 bei 13,2°C			
Calcitlösekapazität	DEV C10	-17,8			mg/L CaCO3
Calcitlöseverhalten	DEV C10	calcitabscheidend			
Säurekap. bis pH 4,3 (im Labor)	DEV H7	4,40			mol/m³
Basekapazität/Bew.temp	DEV C10	0,13 bei 13,2°C			mol/m³
Sauerstoff, vor Ort	DEV G22	10,0	0,1		mg/L O2
Gesamthärte	DEV H6	16,1	0,1		°dH
Gesamthärte	DEV H6	2,87	0,02		mmol/L CaCO3
entspricht Härtebereich	WRMG	hart			
Leitfähigkeit bei 20°C, vor Ort	DEV C8	513		2500	µS/cm

Ingolstädter Kommunalbetriebe AöR
Hindemithstraße 30 • D-85057 Ingolstadt
kontakt@in-kb.de • www.in-kb.de
Telefon 0841/ 305-33 33
Telefax 0841/ 305-33 39

Bankverbindung
Konto-Nr. 50 46 14 09
BLZ 721 500 00
Sparkasse Ingolstadt
Sitz Ingolstadt

Registergericht Ingolstadt, HRA 1647
USt-IdNr. DE238380560
Vorstand Dr. Thomas Schwaiger
Vorsitzender des Verwaltungsrates
Oberbürgermeister Dr. Alfred Lehmann

Ein Unternehmen der **Stadt Ingolstadt**

Wasserversorgung DVGW TSM GEPRÜFT

Trinkwasserlabor akkreditiert nach DIN EN ISO / IEC 17025
Trinkwasseruntersuchungsstelle gem. § 15 Abs. 4 TrinkwV 2001
Zertifiziert nach AQS Bayern (AQS 01/030/96)

DAkkS Deutsche Akkreditierungsstelle D-PL-14417-01-00

Abbildung Anhang 1: Trinkwasseranalyse Schrobenhausener Stadtwasser

Stadtwerke FREISING

heute und morgen

WIR SIND DA.

TrinkWasser-Analyse

Die STADTWERKE FREISING veröffentlichen die Ergebnisse der Analysen des Trinkwassers der Stadt Freising mit den eingemeindeten Orten Altenhausen, Ast, Attaching, Edenhofen, Erlau, Garten, Gartelshausen, Haindlfing, Haxthausen, Hohenbachern, Itzling, Kleinbachern, Lageltshausen, Pallhausen, Pellhausen, Piesing, Plantage, Tuching, Tüntenhausen, Untergartelshausen, Vötting, Weihenstephan, Wies, Zellhausen, Zurnhausen, mit Probenahmedatum **02.12.2009**

Die Technische Universität München-Weihenstephan / Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt / Forschungszentrum für Brau- und Lebensmittelqualität, das die Untersuchung durchführte, stellt dazu fest: Das Trinkwasser (Mischwasser) entspricht den Anforderungen der gültigen Trinkwasserverordnung (TrinkwV vom 21. Mai 2001) für die analysierten Parameter.

Bei der Wasserprobe waren keinerlei Überschreitungen der dargelegten Grenzwerte nach Anlage 2 und 3 festzustellen.

Chemische Parameter, deren Konzentration sich im Verteilernetz einschließlich der Hausinstallation in der Regel nicht mehr erhöht.:

Anlage 2, Teil I (zu § 6 Abs. 2)

Lfd.Nr.	Bezeichnung	Grenzwert in (mg/l)	Ergebnis in (mg/l)
1	**Acrylamid**	0,0001	**n.b.**
2	**Benzol**	0,001	**< 0,001**
3	**Bor**	1,00	**0,04**
4	**Bromat**	0,010	**< 0,001**
5	**Chrom**	0,050	**< 0,001**
6	**Cyanid**	0,05	**< 0,04**
7	**1,2-Dichlorethan**	0,0030	**< 0,0001**
8	**Fluorid**	1,5	**0,1**
9	**Nitrat**	50,0	**17,1**
10	**Pflanzenschutzmittel 15 Stück**	je 0,00010	**≤ 0,00002**
11	**Summe s-Trazine**	0,00050	**0,00005**
12	**Quecksilber**	0,0010	**< 0,0005**
13	**Selen**	0,010	**< 0,001**
14	**Summe LHKW**	0,0100	**0,0001**

Chemische Parameter, deren Konzentration im Verteilernetz einschließlich der Hausinstallation ansteigen kann:

Anlage 2, Teil II (zu § 6 Abs. 2)

Lfd.Nr.	Bezeichnung	Grenzwert in (mg/l)	Ergebnis in (mg/l)
1	**Antimon**	0,005	**< 0,001**
2	**Arsen**	0,010	**< 0,001**
3	**Benzo-(a)-Pyren**	0,00001	**< 0,00001**
4	**Blei**	0,025	**< 0,001**
5	**Cadmium**	0,005	**< 0,001**
6	**Epichlorhydrin**	0,0001	**n.b.**
7	**Kupfer**	2,0	**< 0,01**
8	**Nickel**	0,020	**< 0,001**
9	**Nitrit**	0,50	**< 0,05**
10	**Summe PAK**	0,00010	**< 0,00001**
11	**Summe Trihalogenmethane**	0,0500	**< 0,0005**
12	**Vinylchlorid**	0,0005	**n.b.**

Indikatorparameter, Anlage 3 (zu § 7)

Lfd.Nr.	Bezeichnung	Grenzwerte			Ergebnis	
		unterer	oberer	Einheit	Messwert	Einheit
1	**Aluminium**		0,20	mg/l	**0,02**	mg/l
2	**Ammonium**		0,50	mg/l	**< 0,10**	mg/l
3	**Chlorid**		250,0	mg/l	**28,1**	mg/l
4	**Eisen**		0,20	mg/l	**0,03**	mg/l
5	**Färbung**		0,5	1/m	**0,1**	1/m
6	**Geruchsschwellenwert**		2		**0**	
7	**Geschmack**				**neutral**	
8	**Koloniezahl bei 22°C**				**sep. Untersuchung**	
9	**Koloniezahl bei 36°C**				**sep. Untersuchung**	
10	**Leitfähigkeit (Messung vor Ort**		2500	µS/cm	**620**	µS/cm
11	**Mangan**		0,05	mg/l	**< 0,01**	mg/l
12	**Natrium**		200	mg/l	**19,2**	mg/l
13	**TOC**				**< 0,1**	mg/l
14	**Oxidierbarkeit, KMNO4-Index**		5,0	mg/l	**0,6**	mg/l
15	**Sulfat**		240	mg/l	**35,6**	mg/l
16	**Trübung**		1,00	NTU	**0,38**	NTU
17	**ph-Wert (Messung vor Ort)**	6,50	9,50		**7, 70**	
18	**Calcium**				**88,0**	mg/l
19	**Magnesium**				**27,0**	mg/l
20	**m-Wert**				**5,80**	mmol/l
21	**Gesamthärte**				**18,5**	°d
22	**Gesamthärte nach EU**				**3,3**	mmol/l
23	**Calciumhärte**				**12,3**	°d
24	**Magnesiumhärte**				**6,2**	°d
25	**Restalkalität**				**11,8**	°d
26	**Kalium**				**2,7**	mg/l

Bemerkungen:

- **Das Zeichen „<" bedeutet, dass der betreffende Parameter unterhalb der Nachweisgrenze lag.**
- **Die Angabe „n.b." bedeutet, dass dieser Parameter nicht bestimmt wurde.**
- **Die Gesamthärte des dargebotenen Trinkwassers von 18,5°d entspricht dem „Härtebereich 3".**
- **Die Angabe „ sep. Untersuchung" bedeutet: es liegen für die jeweiligen Parameter separate Untersuchungsergebnisse vor.**

FREISINGER STADTWERKE VERSORGUNGS-GmbH ■ Wippenhauser Straße 19 ■ 85354 Freising
Tel.: (08161) 183-0 ■ Service-Telefon: 0800/183 183-0 ■ info@stw-freising.de ■ www.stw-freising.de

Abbildung Anhang 2: Trinkwasseranalyse Freisinger Stadtwasser

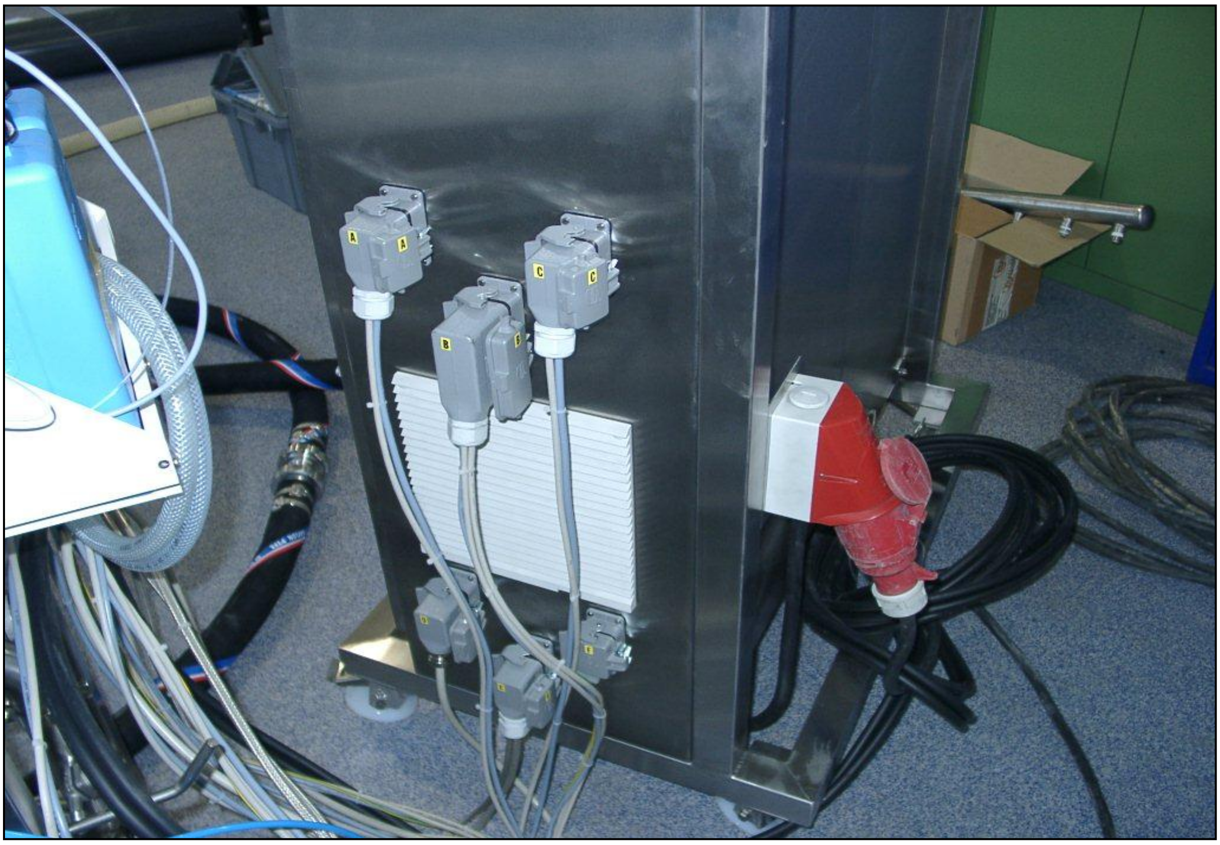


Abbildung Anhang 3: Stromversorgung (rot) und Kabelverbindung Modul - Schaltschrank

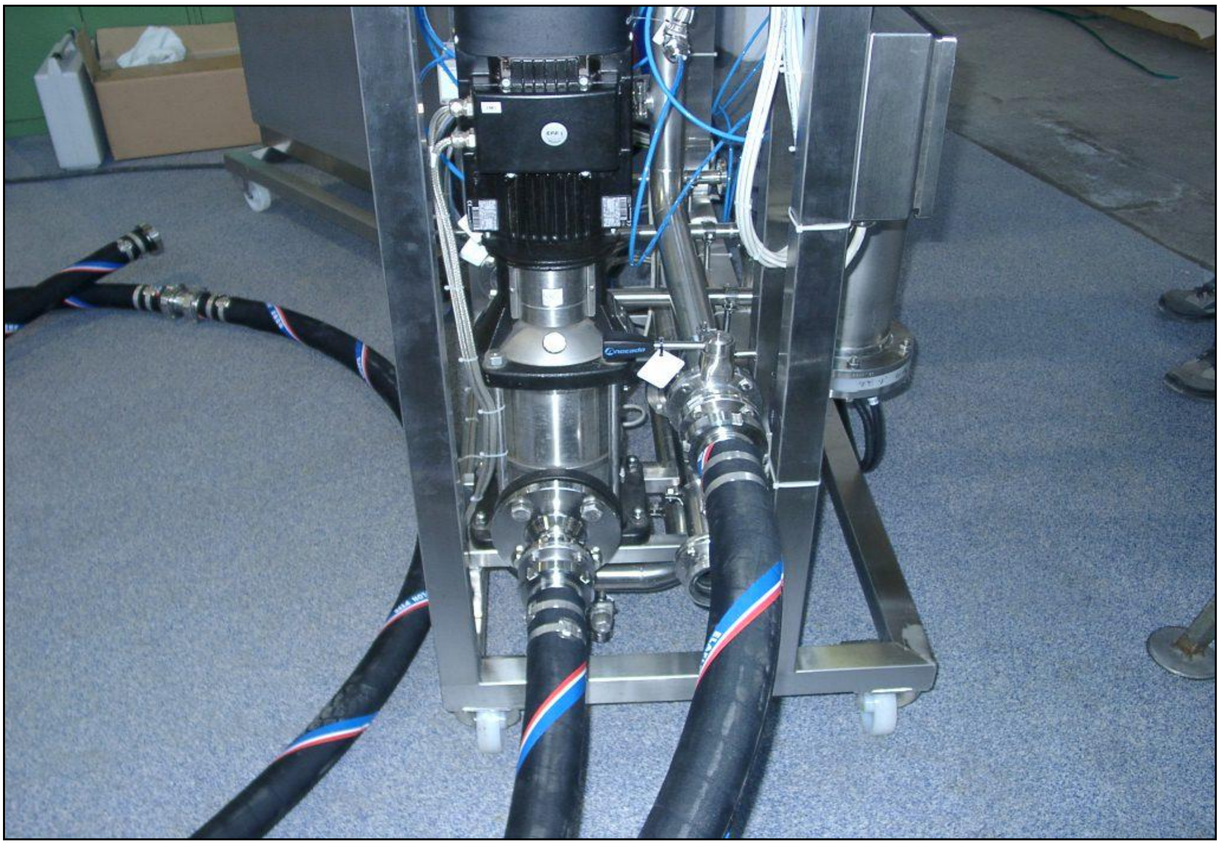


Abbildung Anhang 4: Flanschverbindungen auf Höhe des Modulrahmens

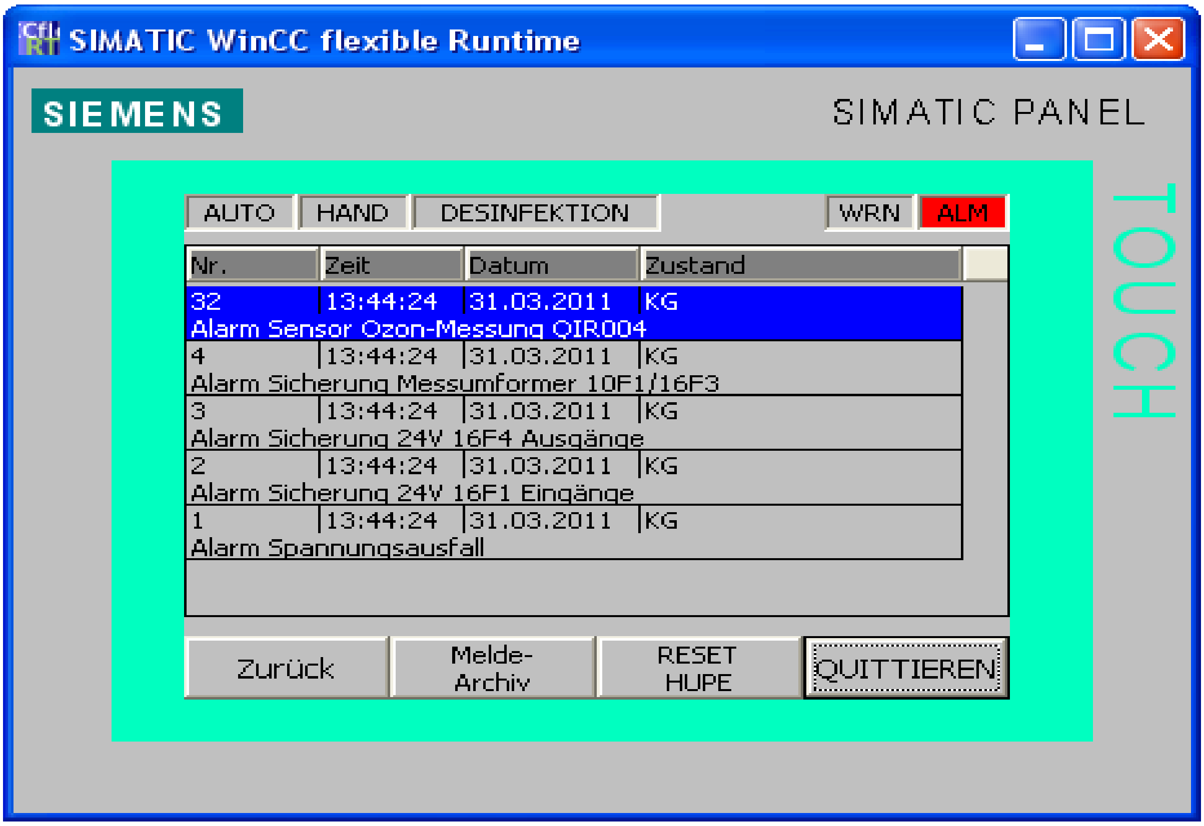


Abbildung Anhang 5: Meldefenster Alarm- und Warnmeldungen

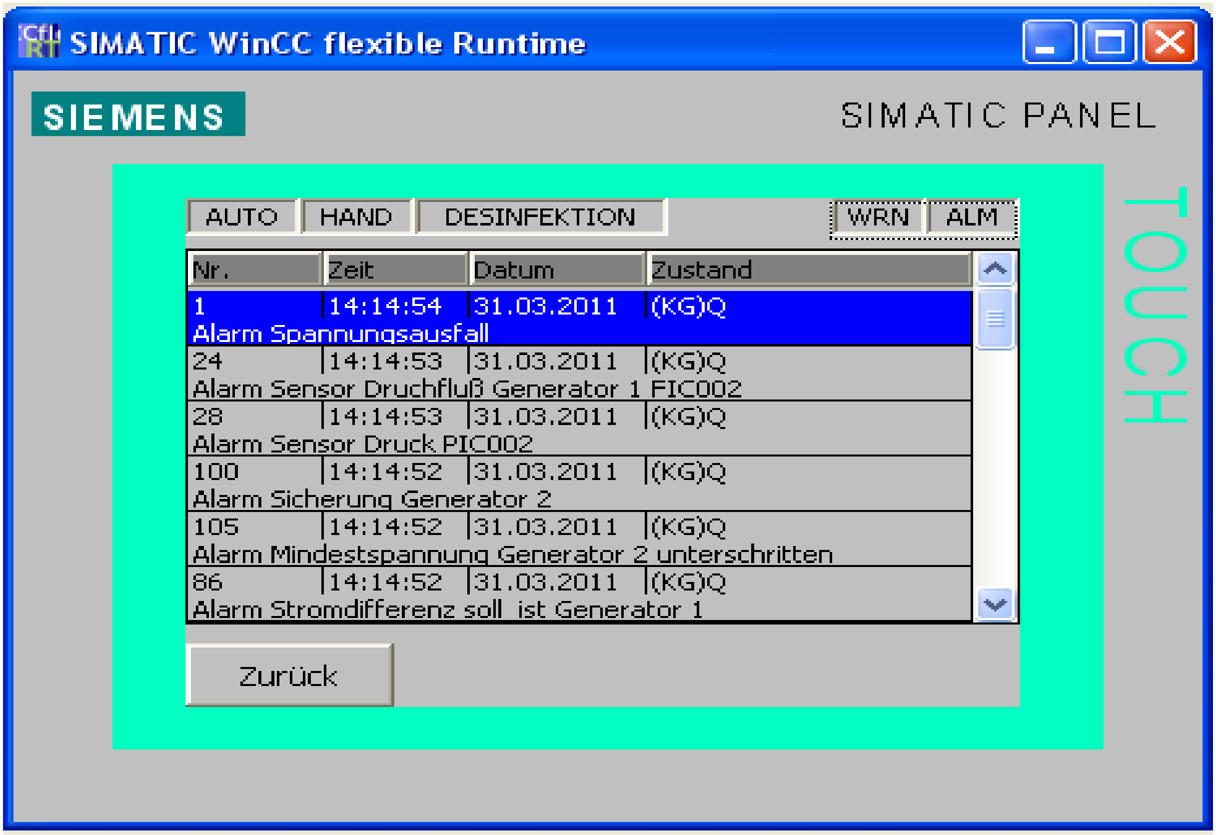


Abbildung Anhang 6: Meldearchiv

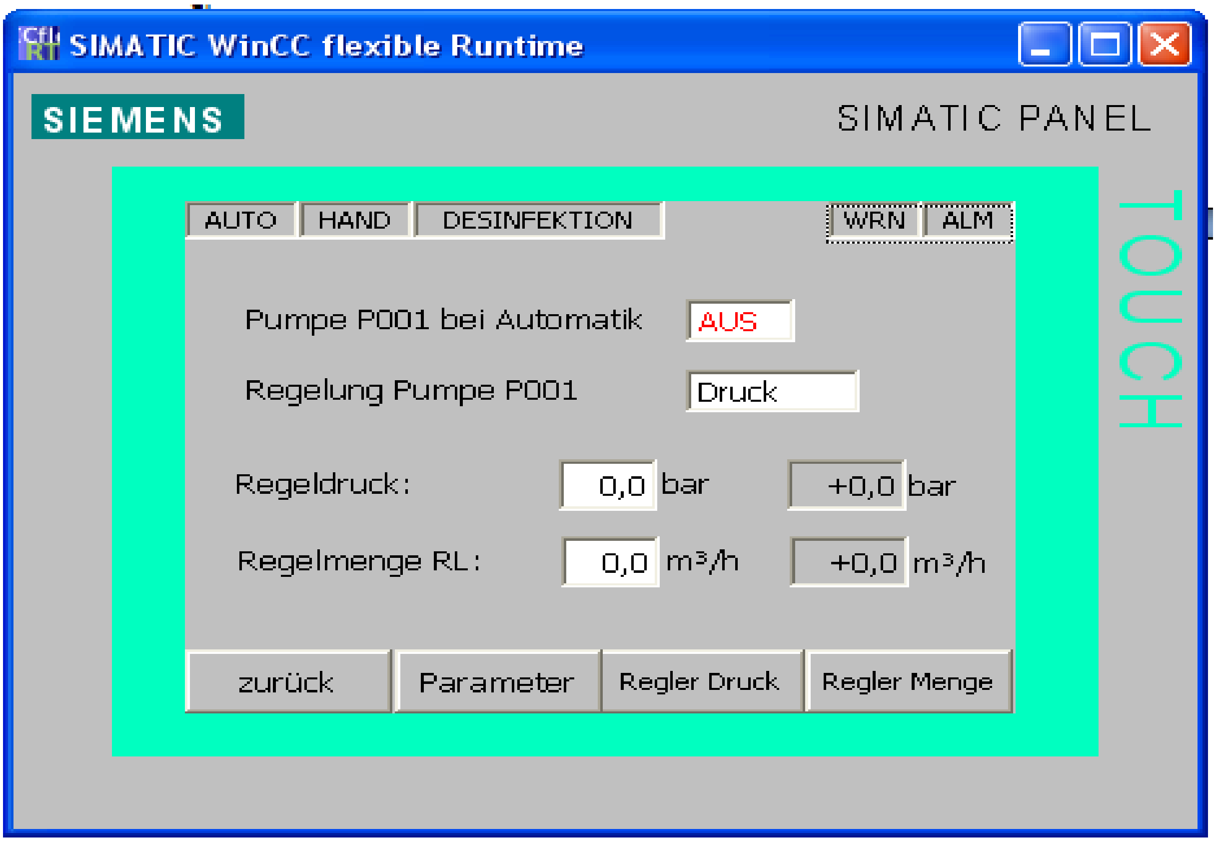


Abbildung Anhang 7: Einstellungsfenster Pumpe

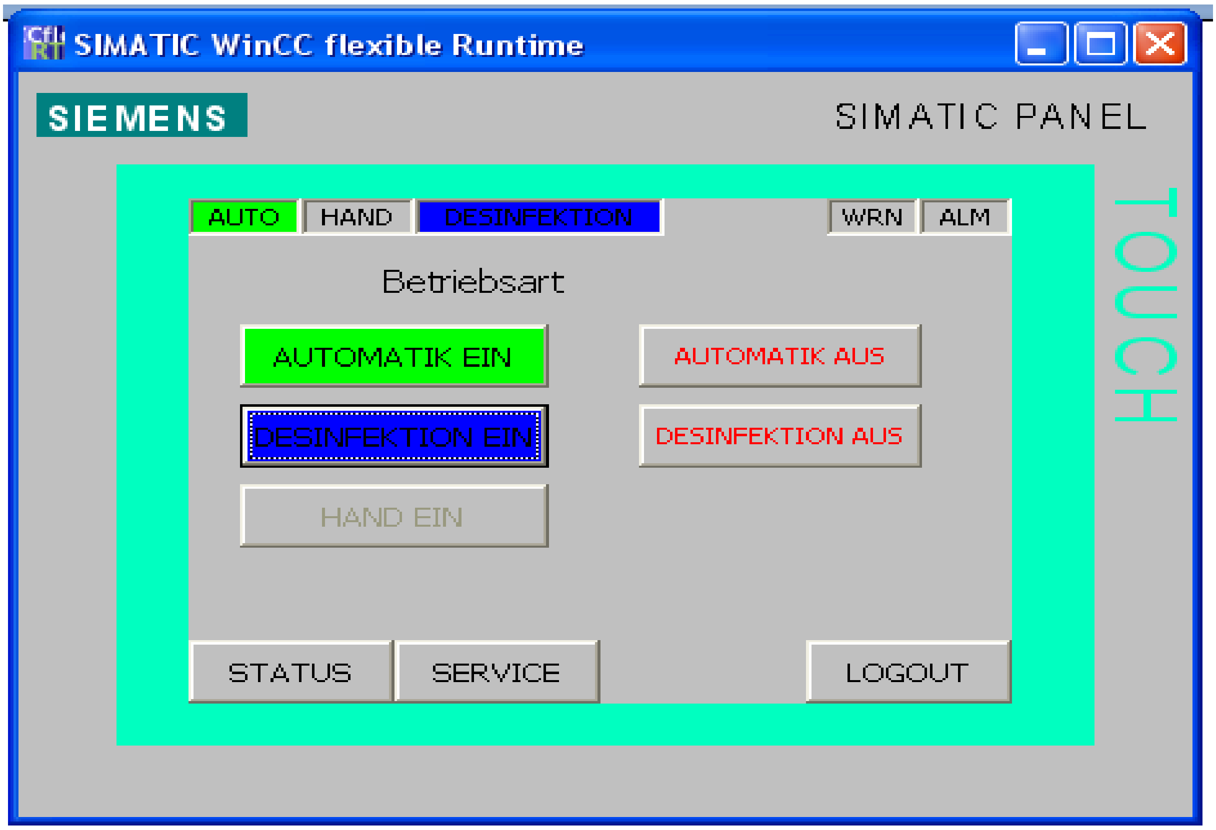


Abbildung Anhang 8: Fenster Betriebsart

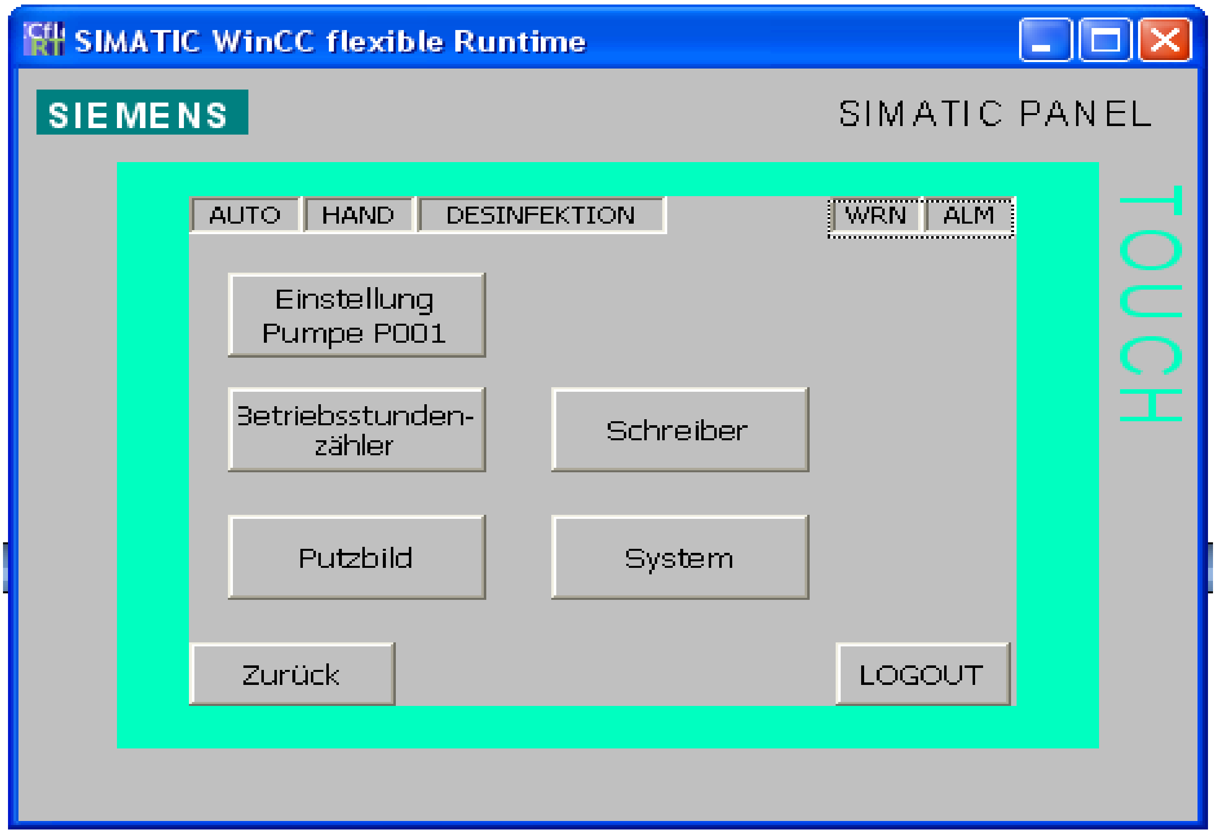


Abbildung Anhang 9: Menüfenster Service

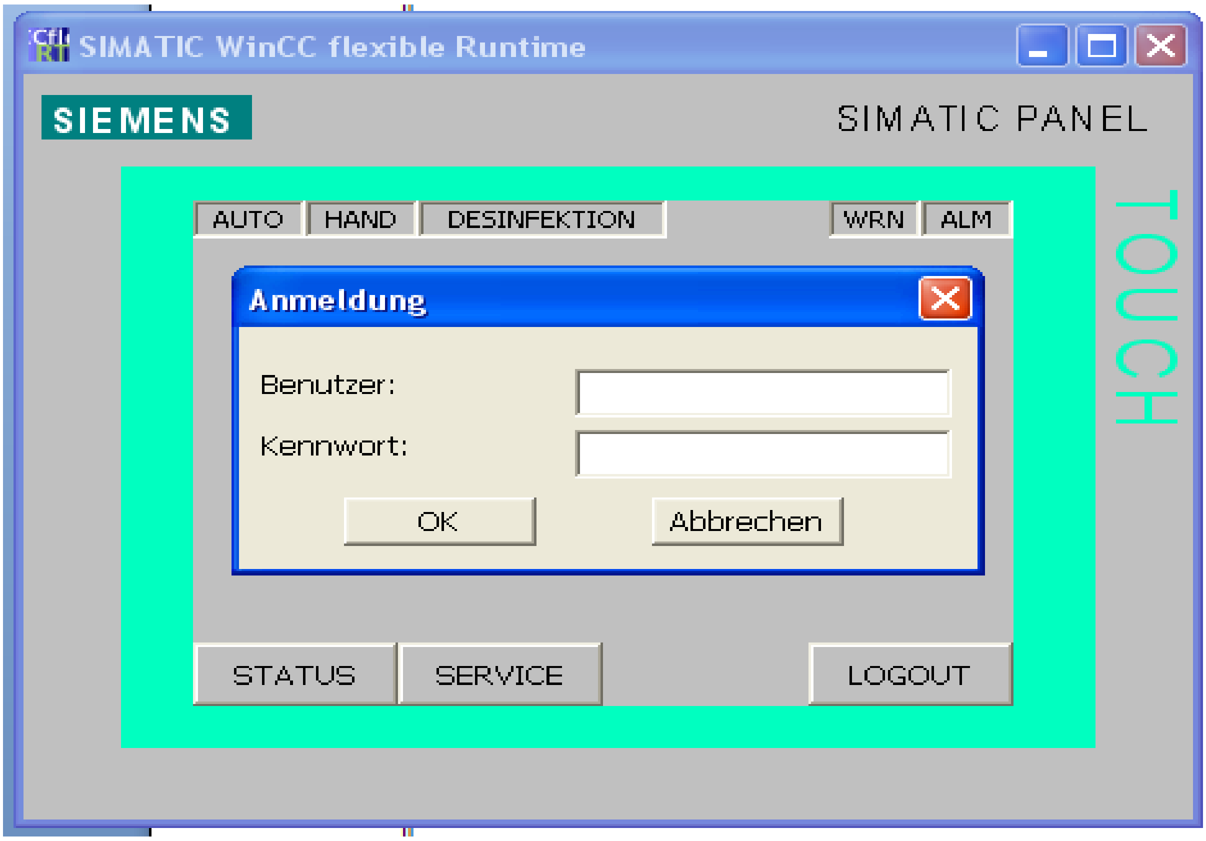


Abbildung Anhang 10: Eingabe Benutzer und Kennwort

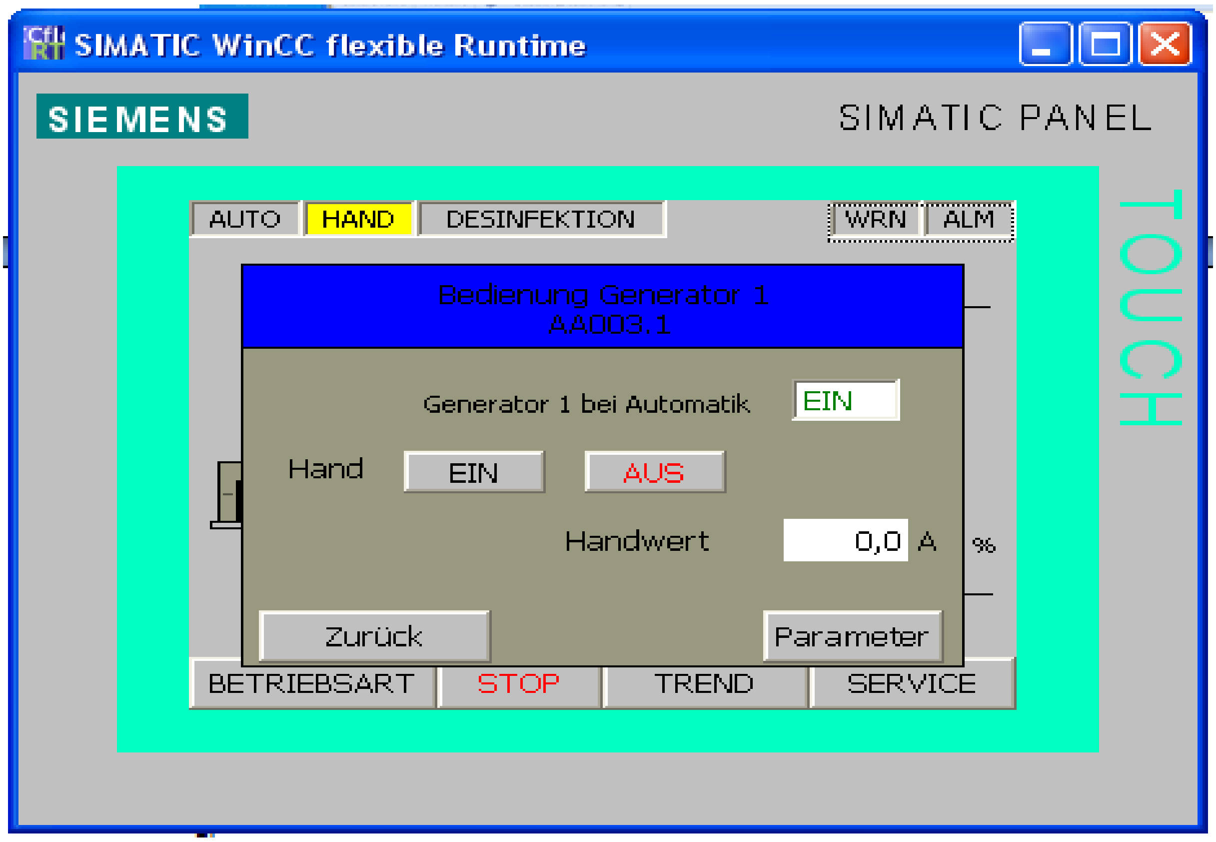


Abbildung Anhang 11: Einzel-Pop-up zur Bedienung der Generatoren

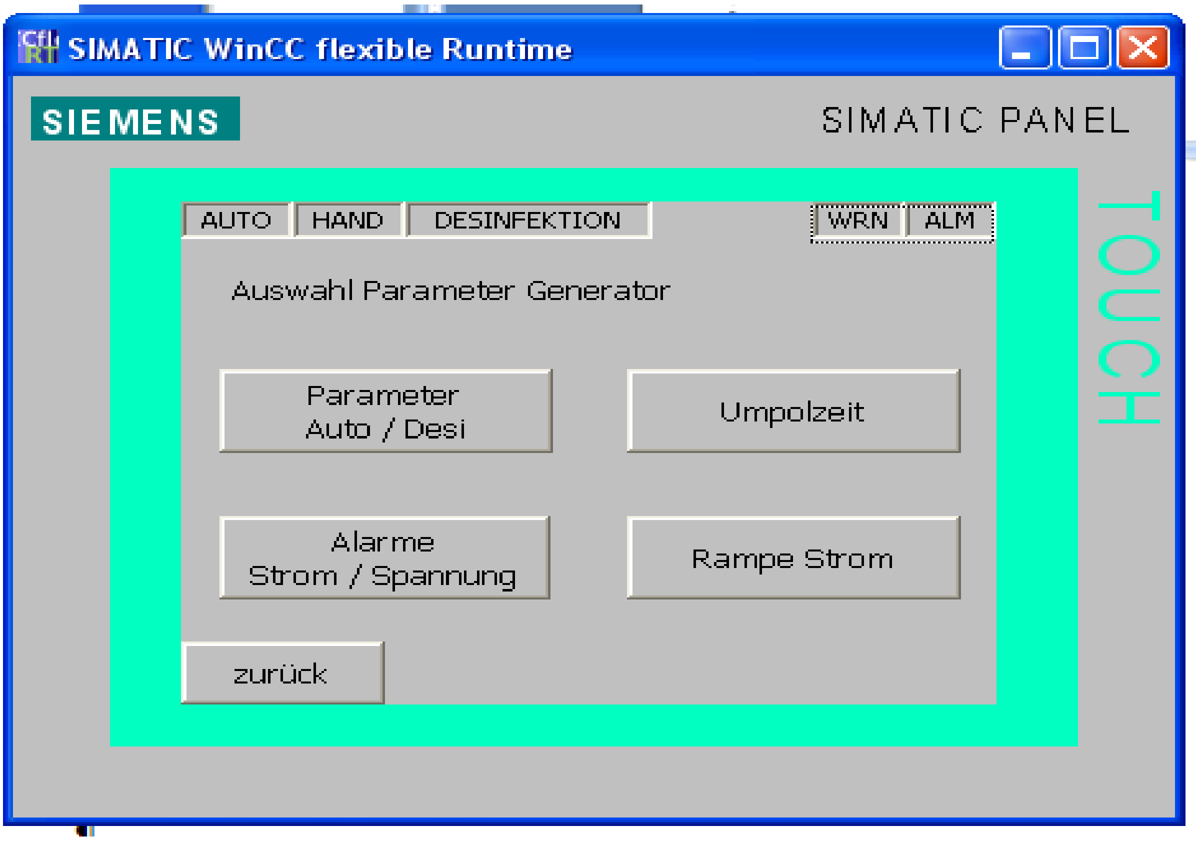


Abbildung Anhang 12: Parameter Generator

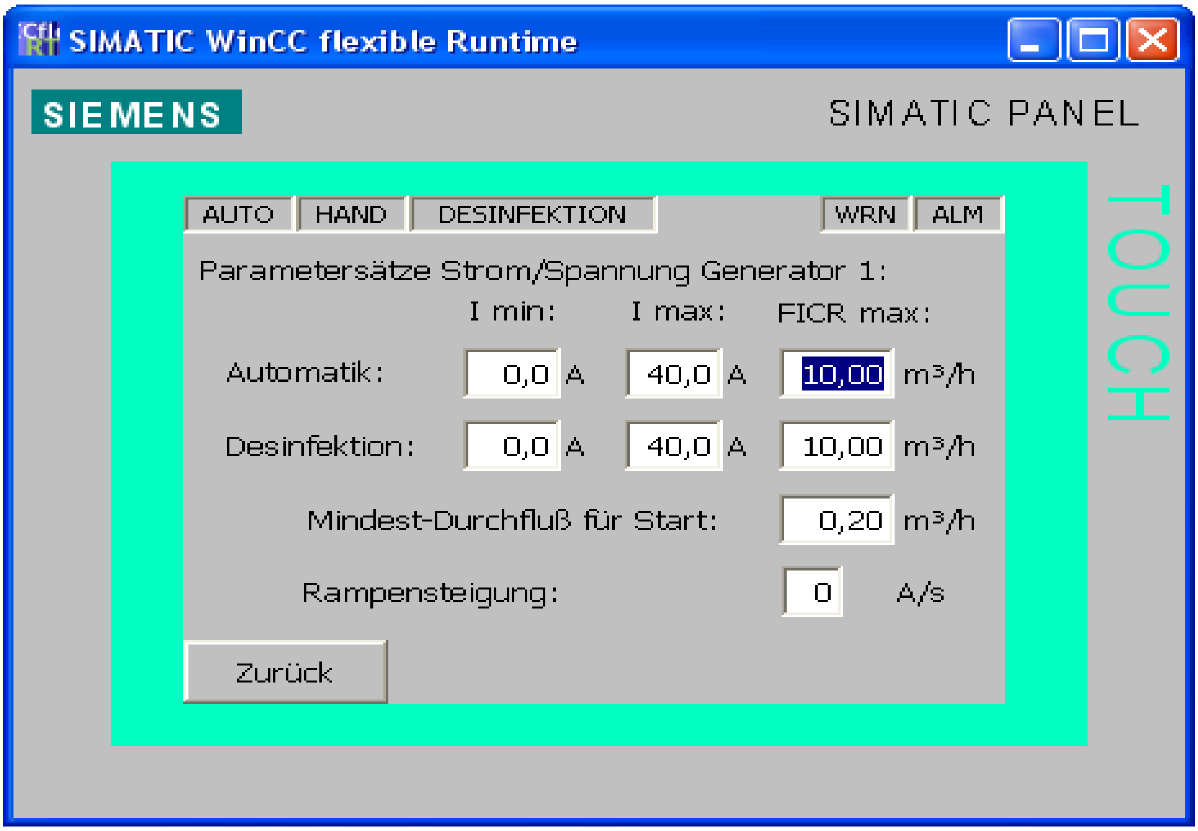


Abbildung Anhang 13: Parametersätze Automatik / Desinfektion

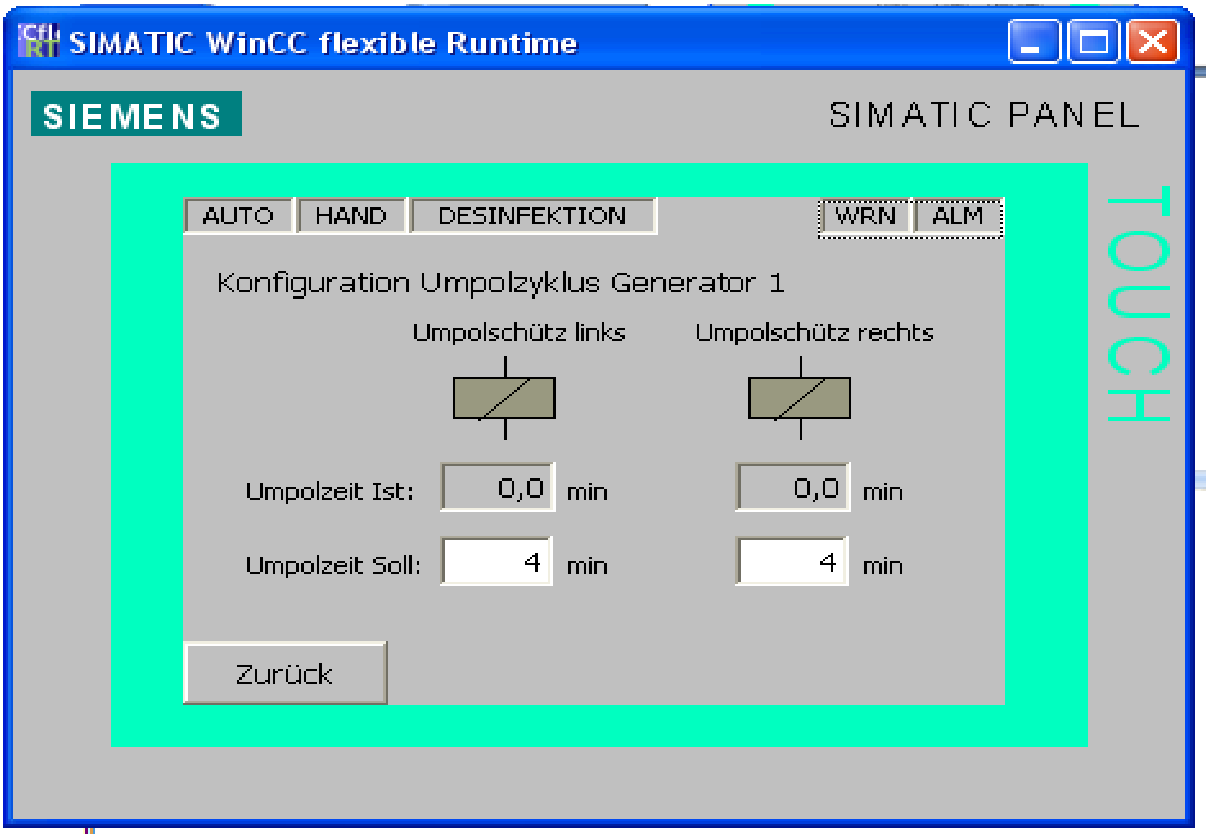


Abbildung Anhang 14: Eingabefenster Umpolzyklus

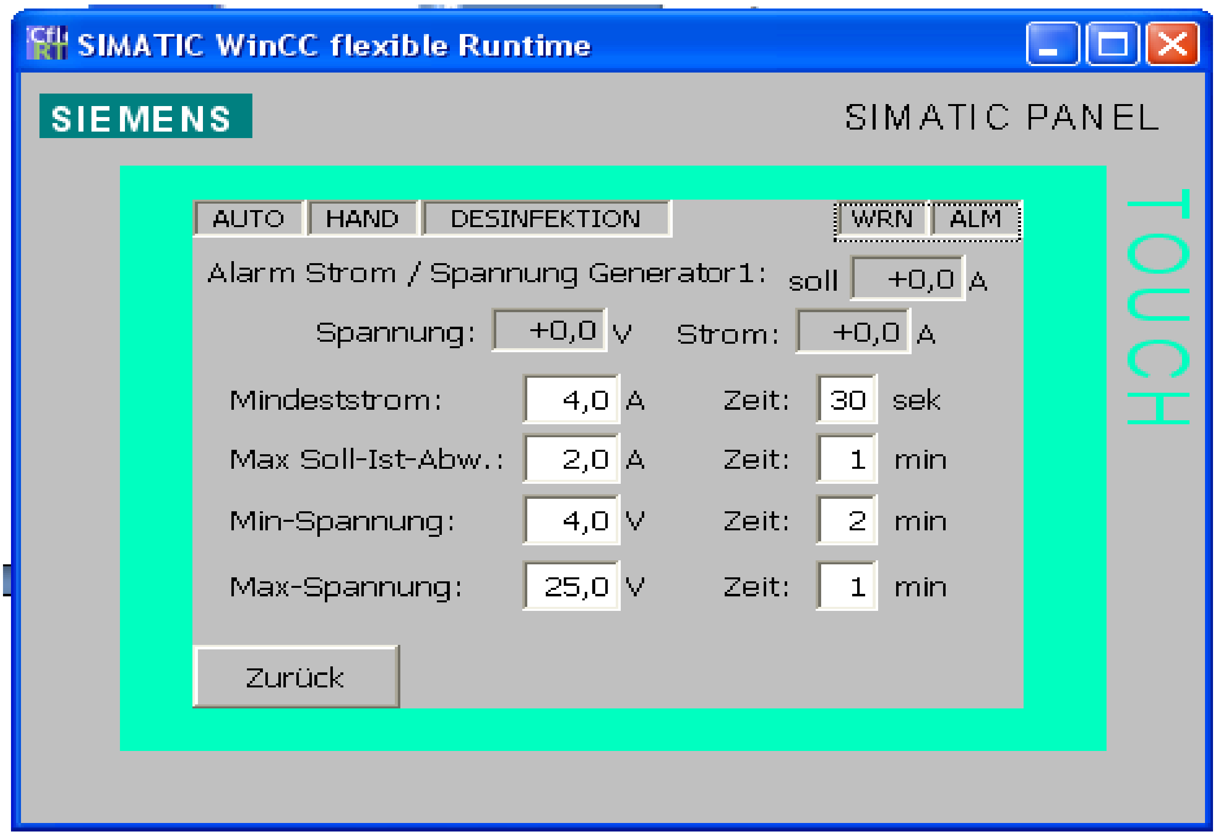


Abbildung Anhang 15: Alarme Strom / Spannung

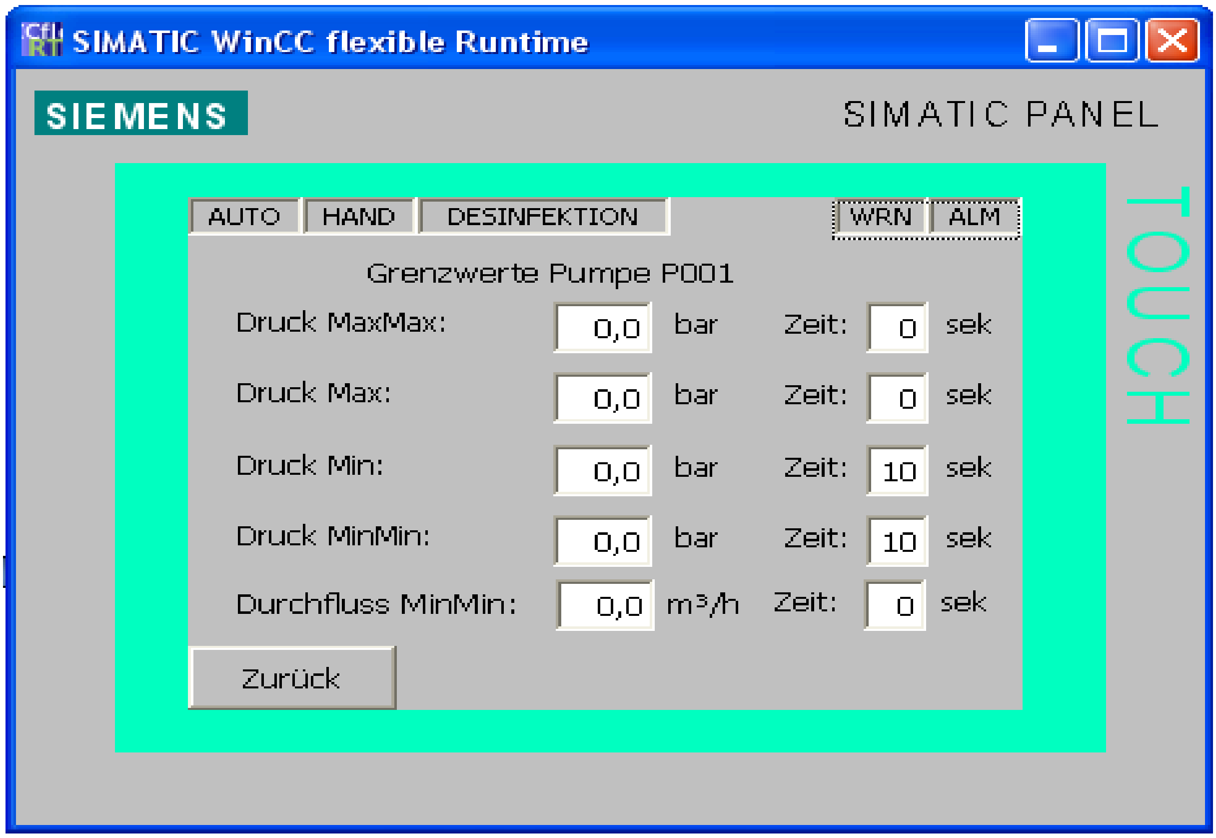


Abbildung Anhang 16: Grenzwerte Pumpe

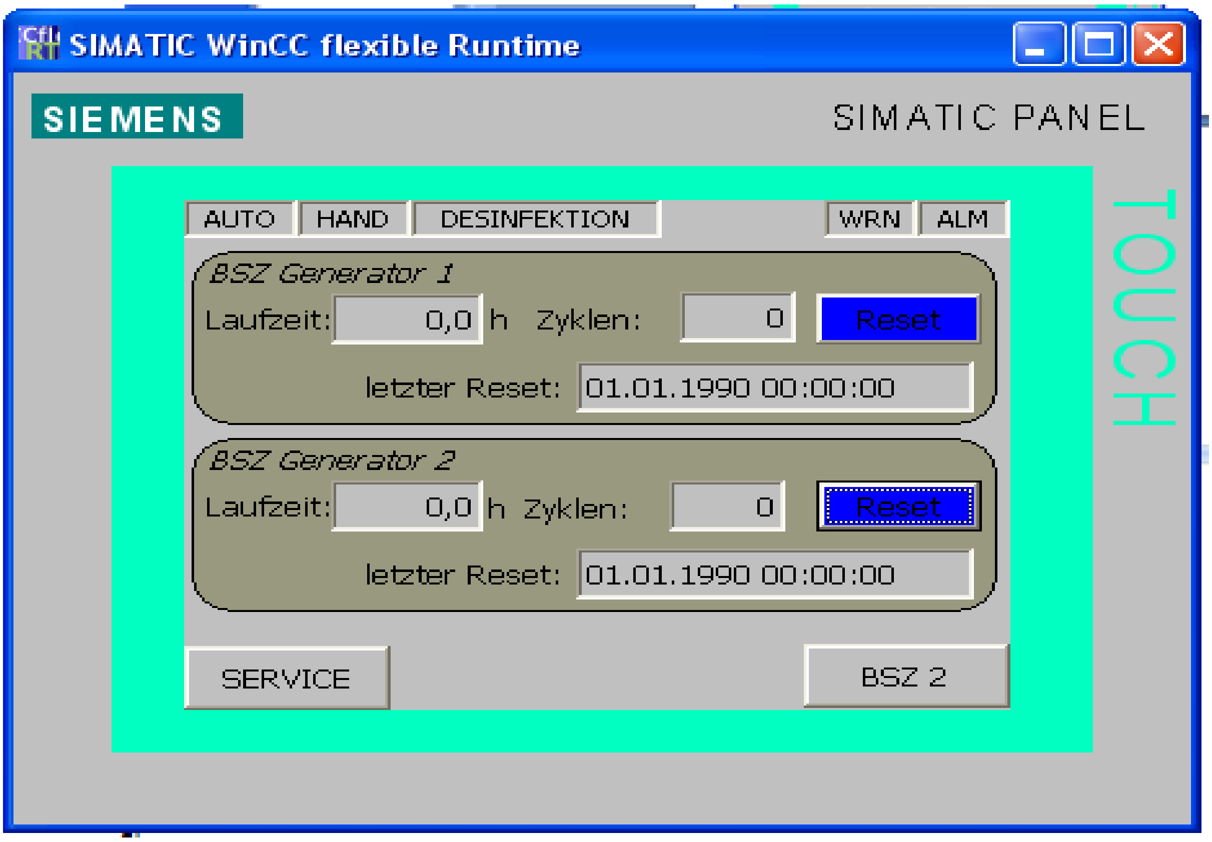


Abbildung Anhang 17: Betriebsstundenzähler

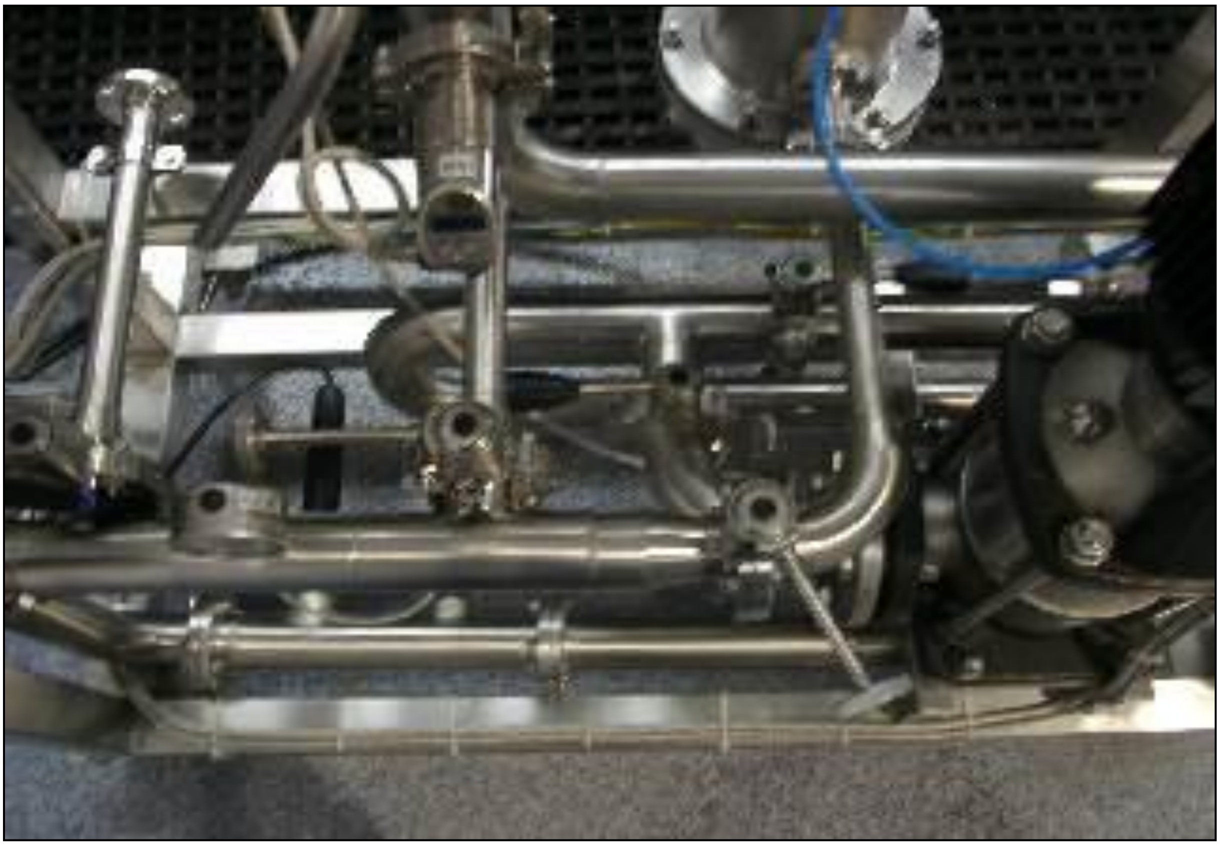
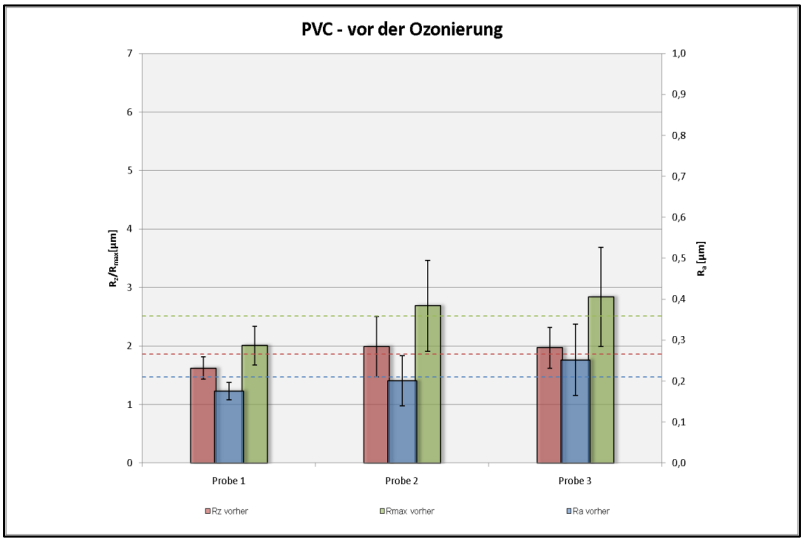


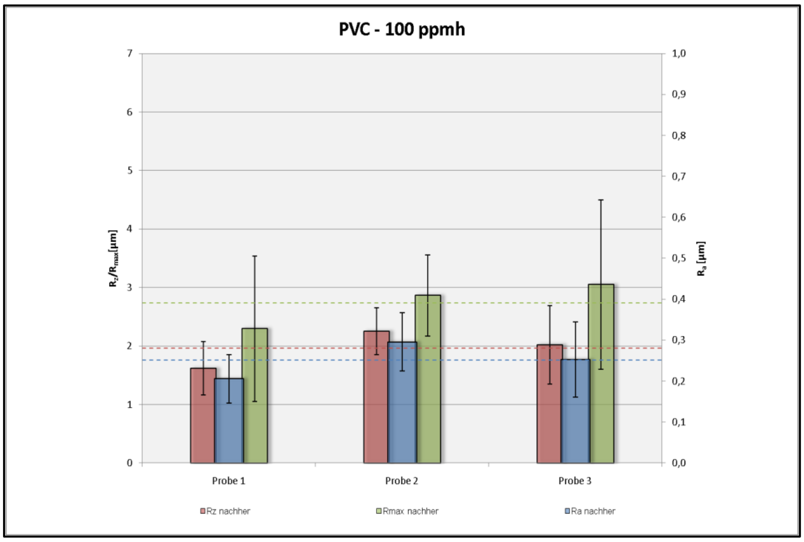
Abbildung Anhang 18: Ventile mit Rändelschrauben zur Feinregulierung des Volumenstroms

Tabelle Anhang 1: Messbereiche und Bezeichnungen der in der Demonstrationsanlage verbauten Sensoren

Analogwert / Sensorbezeichnung	Mess- / Anzeigebereich	Bezeichnung R&I
Druck	0 – 10 (bar)	PIC002
pH	0 – 14	QIR001
Leitfähigkeit	0 – 2000 (µS/cm)	QIR002
Gesamtvolumenstrom Trockenlaufschutz	0 – 21,2 (m^3/h)	FICR001
Einzelvolumenströme	0 – 6 (m^3/h)	FIR001 – 3
Gesamtvolumenstrom	0 – 18 (m^3/h)	F ges(amt)
IST-Strom	0 – 80 bzw. 120 (A)	I Gen 1 – 3
IST-Spannung	0 – 35 (V)	U Gen 1 – 3
Drehzahl Pumpe	0 – 2900 (min^{-1})	n_{Pumpe}
Ozonmessungen	0 – 5000 (ppb) bzw. 0 – 5,0 (mg/l bzw. ppm)	QIR003 – 5 (MT, SWAN, Hach)

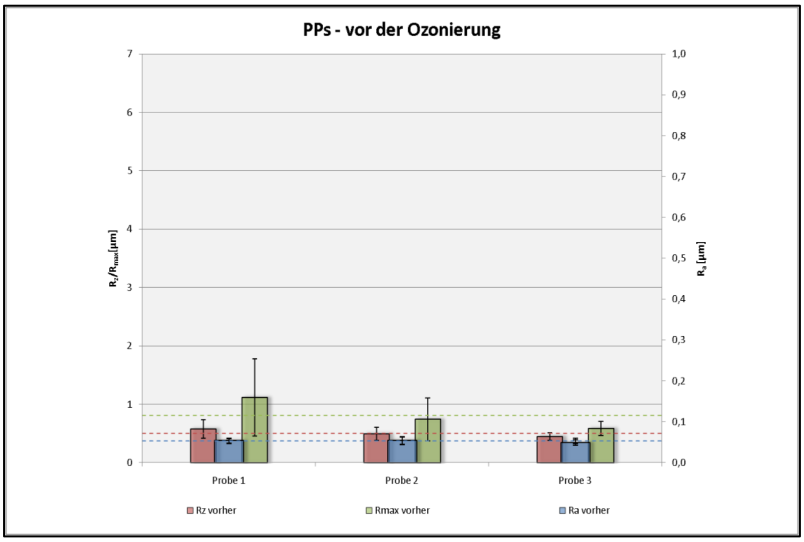
Abbildungen Anhang 19 – 36: Aus- und Bewertungen Materialtest

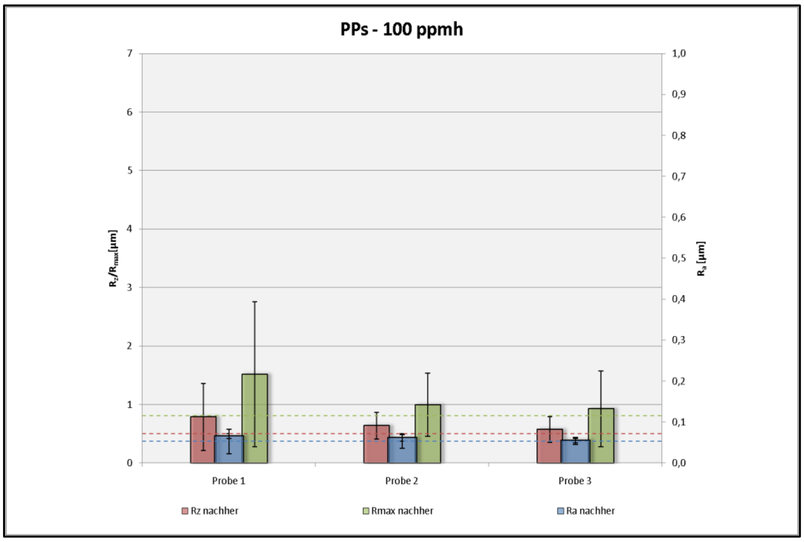




PVC	statistischer Wert	Gravimetrie [g]			statistischer Wert	Oberflächenrauhigkeit [µm]		
Phase / Beschreibung		Probe 1	Probe 2	Probe 3		Probe 1	Probe 2	Probe 3
unbehandelt	Masse-Mittelwert	30,6780	30,7178	30,5818	R_a-Mittelwert	0,176	0,201	0,252
					R_a-STABWN	0,021	0,061	0,087
					R_z-Mittelwert	1,621	1,991	1,971
	Masse-STABWN	0,00037	0,00026	0,00067	R_z-STABWN	0,189	0,517	0,350
					R_{max}-Mittelwert	2,008	2,688	2,840
					R_{max}-STABWN	0,331	0,778	0,848
Ozonbehandlung, ca. 100 ppmh	Masse-Mittelwert	30,6774	30,7177	30,5815	R_a-Mittelwert	0,206	0,296	0,253
	Masse-STABWN	0,00020	0,00006	0,00003	R_a-STABWN	0,059	0,071	0,092
	Mittelwert Differenz	-0,0003			R_z-Mittelwert	1,617	2,251	2,021
					R_z-STABWN	0,455	0,401	0,671
	prozentuale Differenz [%]	-0,0034			R_{max}-Mittelwert	2,294	2,863	3,048
					R_{max}-STABWN	1,245	0,691	1,448

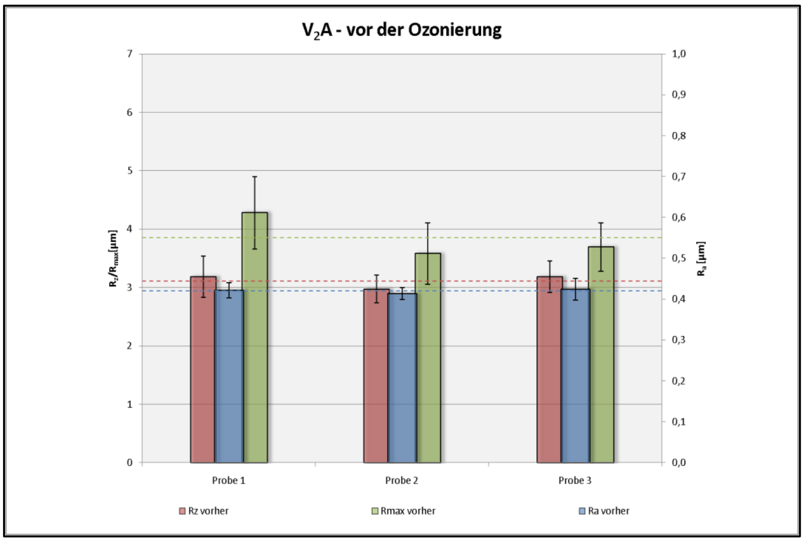
PVC	statistischer Wert	δ Ferritgehalt [%]			Bewertungs-kriterien	Optik
Phase / Beschreibung		Probe 1	Probe 2	Probe 3		Gesamtheit
unbehandelt					Oberfläche, Sprödigkeit, Farbe, Glanz, Auffälligkeiten	werkstofftypisch
Ozonbehandlung, ca. 100 ppmh					Oberfläche, Sprödigkeit, Farbe, Glanz, Auffälligkeiten	Keine Auffälligkeiten, "optische Inertheit"

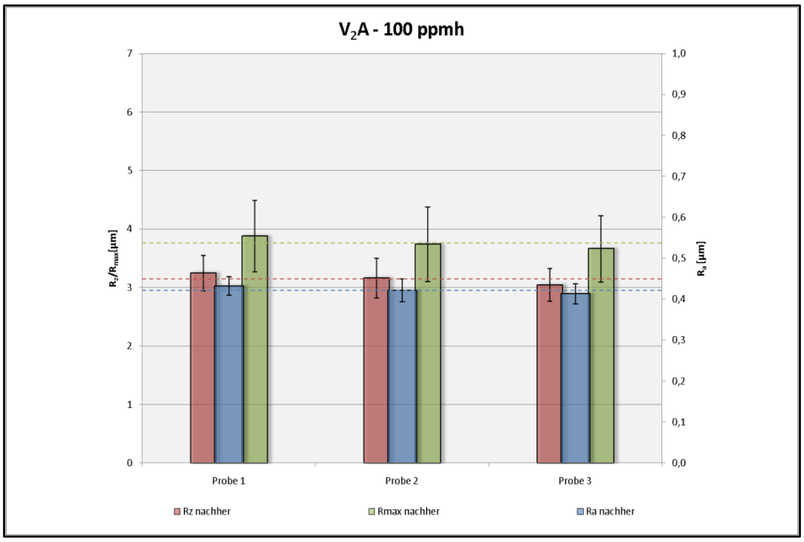


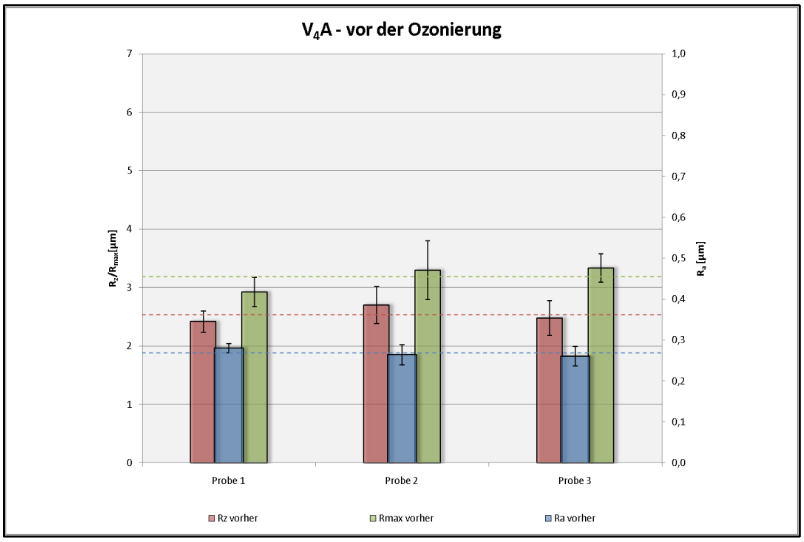


PPs Phase / Beschreibung	statistischer Wert	Gravimetrie [g] Probe 1	Probe 2	Probe 3	statistischer Wert	Oberflächenrauhigkeit [µm] Probe 1	Probe 2	Probe 3
unbehandelt	Masse-Mittelwert	14,9875	15,2722	15,2284	R_a-Mittelwert	0,054	0,055	0,049
					R_a-STABWN	0,006	0,009	0,007
					R_z-Mittelwert	0,577	0,492	0,449
	Masse-STABWN	0,00031	0,00026	0,00016	R_z-STABWN	0,156	0,109	0,065
					R_{max}-Mittelwert	1,113	0,741	0,585
					R_{max}-STABWN	0,662	0,366	0,122
Ozonbehandlung, ca. 100 ppmh	Masse-Mittelwert	14,9887	15,2746	15,1213	R_a-Mittelwert	0,066	0,062	0,056
	Masse-STABWN	0,00003	0,00001	0,00001	R_a-STABWN	0,030	0,017	0,007
	Mittelwert Differenz	0,0022			R_z-Mittelwert	0,789	0,636	0,573
					R_z-STABWN	0,573	0,231	0,218
	prozentuale Differenz [%]	0,0438			R_{max}-Mittelwert	1,514	0,993	0,928
					R_{max}-STABWN	1,237	0,542	0,648

PPs Phase / Beschreibung	statistischer Wert	δ Ferritgehalt [%] Probe 1	Probe 2	Probe 3	Bewertungs-kriterien	Optik Gesamtheit
unbehandelt					Oberfläche, Sprödigkeit, Farbe, Glanz, Auffälligkeiten	werkstofftypisch
Ozonbehandlung, ca. 100 ppmh					Oberfläche, Sprödigkeit, Farbe, Glanz, Auffälligkeiten	Minimale Aufhellung, Schleifstellen sind leicht verfärbt, Glanz erhalten

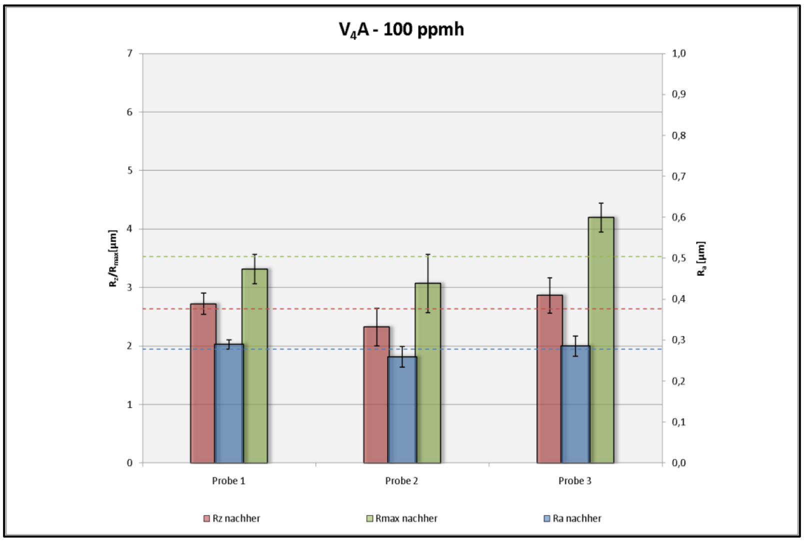




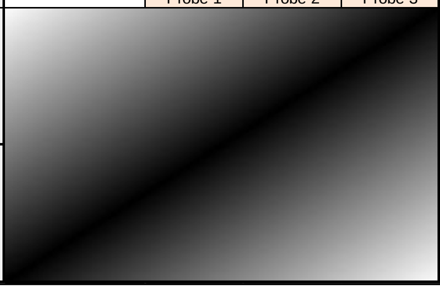


V_4A	statistischer Wert	**Gravimetrie [g]**			statistischer Wert	**Oberflächenrauhigkeit [µm]**		
Phase / Beschreibung		Probe 1	Probe 2	Probe 3		Probe 1	Probe 2	Probe 3
unbehandelt	Masse-Mittelwert	60,1297	60,5477	60,8384	R_a-Mittelwert	0,280	0,264	0,261
					R_a-STABWN	0,011	0,025	0,024
					R_z-Mittelwert	2,416	2,701	2,477
	Masse-STABWN	0,00010	0,00012	0,00032	R_z-STABWN	0,181	0,319	0,300
					R_{max}-Mittelwert	2,920	3,297	3,335
					R_{max}-STABWN	0,252	0,501	0,243
Ozonbehandlung, ca. 100 ppmh	Masse-Mittelwert	60,1302	60,5490	60,8388	R_a-Mittelwert	0,289	0,260	0,285
	Masse-STABWN	0,00007	0,00004	0,00004	R_a-STABWN	0,044	0,036	0,041
	Mittelwert Differenz	0,0007			R_z-Mittelwert	2,721	2,321	2,862
					R_z-STABWN	0,592	0,242	0,490
	prozentuale Differenz [%]	0,0035			R_{max}-Mittelwert	3,315	3,067	4,194
					R_{max}-STABWN	0,360	0,623	1,477

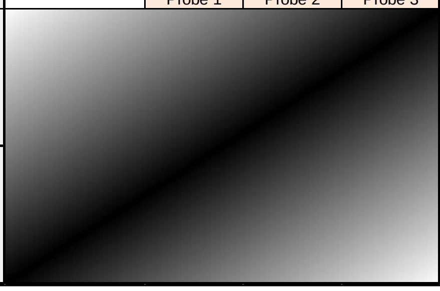
V_4A	statistischer Wert	**δ Ferritgehalt [%]**			Bewertungs-kriterien	**Optik**
Phase / Beschreibung		Probe 1	Probe 2	Probe 3		Gesamtheit
unbehandelt	Ferrit-Mittelwert	0,15	0,17	0,18	Oberfläche, Sprödigkeit, Farbe, Glanz, Auffälligkeiten	werkstofftypisch
	Ferrit-STABWN	0,016	0,020	0,015		
Ozonbehandlung, ca. 100 ppmh	Ferrit-Mittelwert	0,15	0,18	0,18	Oberfläche, Sprödigkeit, Farbe, Glanz, Auffälligkeiten	Keine Auffälligkeiten außer einer gelb verfärbten Stelle (Bearbeitungsfehler, "Verzunderung")
	Ferrit-STABW	0,017	0,014	0,013		
	Mittelwert Differenz	0,003				
	prozentuale Differenz [%]	2,0				



PVDF Phase / Beschreibung	statistischer Wert	Gravimetrie [g] Probe 1	Probe 2	Probe 3	statistischer Wert	Oberflächenrauhigkeit [µm] Probe 1	Probe 2	Probe 3
unbehandelt	Masse-Mittelwert	34,0959	34,3132	34,4715	R_a-Mittelwert	0,022	0,024	0,025
					R_a-STABWN	0,004	0,007	0,008
					R_z-Mittelwert	0,262	0,309	0,263
	Masse-STABWN	0,00024	0,00021	0,00018	R_z-STABWN	0,049	0,099	0,048
					R_{max}-Mittelwert	0,327	0,448	0,417
					R_{max}-STABWN	0,062	0,178	0,180
Ozonbehandlung, ca. 100 ppmh	Masse-Mittelwert	34,0957	34,3128	34,4713	R_a-Mittelwert	0,217	0,366	0,336
	Masse-STABWN	0,00009	0,00006	0,00005	R_a-STABWN	0,244	0,420	0,387
	Mittelwert Differenz	-0,0002			R_z-Mittelwert	0,271	0,473	0,438
					R_z-STABWN	0,299	0,527	0,489
	prozentuale Differenz [%]	-0,0020			R_{max}-Mittelwert	0,326	0,581	0,540
					R_{max}-STABWN	0,353	0,635	0,591

PVDF Phase / Beschreibung	statistischer Wert	δ Ferritgehalt [%] Probe 1	Probe 2	Probe 3	Bewertungs-kriterien	Optik Gesamtheit
unbehandelt					Oberfläche, Sprödigkeit, Farbe, Glanz, Auffälligkeiten	werkstofftypisch
Ozonbehandlung, ca. 100 ppmh					Oberfläche, Sprödigkeit, Farbe, Glanz, Auffälligkeiten	Oberflächlich keine Auffälligkeiten, gräuliche Markierungsstellen nach Behandlung

PE Phase / Beschreibung	statistischer Wert	Gravimetrie [g] Probe 1	Probe 2	Probe 3	statistischer Wert	Oberflächenrauhigkeit [µm] Probe 1	Probe 2	Probe 3
unbehandelt	Masse-Mittelwert	15,8845	15,9813	15,6472	R_a-Mittelwert	0,167	0,863	0,928
					R_a-STABWN	0,040	0,076	0,073
					R_z-Mittelwert	1,030	5,051	5,548
	Masse-STABWN	0,00035	0,00036	0,00063	R_z-STABWN	0,289	0,521	0,444
					R_{max}-Mittelwert	1,574	5,890	6,604
					R_{max}-STABWN	0,659	0,562	0,607
Ozonbehandlung, ca. 100 ppmh	Masse-Mittelwert	15,8859	15,9842	15,6477	R_a-Mittelwert	0,448	0,757	0,829
	Masse-STABWN	0,00001	0,00001	0,00001	R_a-STABWN	0,341	0,314	0,249
	Mittelwert Differenz	0,0016			R_z-Mittelwert	3,098	4,307	4,879
					R_z-STABWN	1,978	1,534	1,429
	prozentuale Differenz [%]	0,0307			R_{max}-Mittelwert	4,373	5,354	5,872
					R_{max}-STABWN	2,312	1,470	1,678

PE Phase / Beschreibung	statistischer Wert	δ Ferritgehalt [%] Probe 1	Probe 2	Probe 3	Bewertungs-kriterien	Optik Gesamtheit
unbehandelt					Oberfläche, Sprödigkeit, Farbe, Glanz, Auffälligkeiten	werkstofftypisch
Ozonbehandlung, ca. 100 ppmh					Oberfläche, Sprödigkeit, Farbe, Glanz, Auffälligkeiten	Matte Oberfläche, angerauhte Schleifstellen

NBR	statistischer Wert	Gravimetrie [g]			Bewertungs-kriterien	Optik
Phase / Beschreibung		Probe 1	Probe 2	Probe 3		Gesamtheit
unbehandelt	Masse-Mittelwert	1,5427	1,5249	1,5765	Oberfläche, Sprödigkeit, Farbe, Glanz, Auffälligkeiten	werkstofftypisch
	Masse-STABWN	0,00003	0,00007	0,00002		
Ozonbehandlung, ca. 100 ppmh	Masse-Mittelwert	1,5337	1,5179	1,5652	Oberfläche, Sprödigkeit, Farbe, Glanz, Auffälligkeiten	Matte Oberfläche, dunkle Flecken, vereinzelt weiße Ablagerungen / Auslösungen, Schrift deutlich angegriffen, spürbare Versprödung
	Masse-STABWN	0,00003	0,00001	0,00001		
	Mittelwert Differenz	-0,0091				
	prozentuale Differenz [%]	-1,7739				

EPDM	statistischer Wert	Gravimetrie [g]			Bewertungs-kriterien	Optik
Phase / Beschreibung		Probe 1	Probe 2	Probe 3		Gesamtheit
unbehandelt	Masse-Mittelwert	1,3782	1,3622	1,3610	Oberfläche, Sprödigkeit, Farbe, Glanz, Auffälligkeiten	werkstofftypisch
	Masse-STABWN	0,00008	0,00006	0,00012		
Ozonbehandlung, ca. 100 ppmh	Masse-Mittelwert	1,3781	1,3616	1,3607	Oberfläche, Sprödigkeit, Farbe, Glanz, Auffälligkeiten	Glanz größtenteils erhalten, keine Verfärbungen, Schrift nicht angegriffen, keine spürbare Versprödung
	Masse-STABWN	0,00002	0,00003	0,00005		
	Mittelwert Differenz	-0,0003				
	prozentuale Differenz [%]	-0,0747				

Silikon	statistischer Wert	Gravimetrie [g]			Bewertungs-kriterien	Optik
Phase / Beschreibung		Probe 1	Probe 2	Probe 3		Gesamtheit
unbehandelt	Masse-Mittelwert	0,8898	0,8690	0,8657	Oberfläche, Sprödigkeit, Farbe, Glanz, Auffälligkeiten	werkstofftypisch
	Masse-STABWN	0,00008	0,00010	0,00006		
Ozonbehandlung, ca. 100 ppmh	Masse-Mittelwert	0,8916	0,8706	0,8671	Oberfläche, Sprödigkeit, Farbe, Glanz, Auffälligkeiten	Glanz größtenteils erhalten, diverse dunkle Ablagerungen, keine Schrift vorhanden, deutliche Versprödung (Bruch einer Dichtung)
	Masse-STABWN	0,00004	0,00001	0,00002		
	Mittelwert Differenz	0,0016				
	prozentuale Differenz [%]	0,5376				

Teflon	statistischer Wert	Gravimetrie [g]			Bewertungs-kriterien	Optik
Phase / Beschreibung		Probe 1	Probe 2	Probe 3		Gesamtheit
unbehandelt	Masse-Mittelwert	2,1668	1,9972	2,0004	Oberfläche, Sprödigkeit, Farbe, Glanz, Auffälligkeiten	werkstofftypisch
	Masse-STABWN	0,00003	0,00007	0,00002		
Ozonbehandlung, ca. 100 ppmh	Masse-Mittelwert	2,1668	1,9973	2,0005	Oberfläche, Sprödigkeit, Farbe, Glanz, Auffälligkeiten	Glanz erhalten, keine Verfärbungen, Schrift erhalten, Sprödigkeit permanent vorhanden (keine Weichmacher)
	Masse-STABWN	0,00004	0,00000	0,00009		
	Mittelwert Differenz	0,0000				
	prozentuale Differenz [%]	0,0055				

FFKM	statistischer Wert	Gravimetrie [g]			Bewertungs-kriterien	Optik
Phase / Beschreibung		Probe 1	Probe 2	Probe 3		Gesamtheit
unbehandelt	Masse-Mittelwert	1,8885	1,8057	1,7223	Oberfläche, Sprödigkeit, Farbe, Glanz, Auffälligkeiten	werkstofftypisch
	Masse-STABWN	0,00003	0,00052	0,00021		
Ozonbehandlung, ca. 100 ppmh	Masse-Mittelwert	1,8885	1,8058	1,7223	Oberfläche, Sprödigkeit, Farbe, Glanz, Auffälligkeiten	Glanz erhalten, keine Verfärbungen, Schrift erhalten, keine Versprödung
	Masse-STABWN	0,00011	0,00028	0,00026		
	Mittelwert Differenz	0,0000				
	prozentuale Differenz [%]	0,0075				